STRUKTURUNTERSUCHUNGEN AN METHYLPHOSPHONSÄUREDIFLUORID MIT HILFE VON AB INITIO-RECHNUNG MIKROWELLENSPEKTROSKOPIE UND ELEKTRONENBEUGUNG

DISSERTATION
zur Erlangung des Grades eines Doktors
der Naturwissenschaften

der Fakultät für Chemie und Pharmazie
der Eberhard - Karls - Universität zu Tübingen

vorgelegt von
SUNHILD VON CARLOWITZ
aus Tübingen

1984

STRUKTURUNTERSUCHUNGEN AN METHYLPHOSPHONSÄUREDIFLUORID MIT HILFE VON AB INITIO-RECHNUNG MIKROWELLENSPEKTROSKOPIE UND ELEKTRONENBEUGUNG

DISSERTATION
zur Erlangung des Grades eines Doktors
der Naturwissenschaften

der Fakultät für Chemie und Pharmazie
der Eberhard - Karls - Universität zu Tübingen

vorgelegt von
SUNHILD VON CARLOWITZ
aus Tübingen

1984

Tag der mündlichen Prüfung:	27. Juli 1984
Dekan:	Professor Dr. J. Strähle
1. Berichterstatter:	Professor Dr. H. Oberhammer
2. Berichterstatter:	Professor Dr. V. Hoffmann

Abstract

von Carlowitz, Sunhild

STRUKTURUNTERSUCHUNGEN AN METHYLPHOSPHONSÄUREDIFLUORID MIT HILFE VON AB INITIO-RECHNUNG, MIKROWELLENSPEKTROSKOPIE UND ELEKTRONENBEUGUNG

Sowohl mit ab initio-Berechnungen wie auch mit experimentellen Methoden (Elektronenbeugung und Mikrowellenspektroskopie) konnte eine übereinstimmende Strukturbestimmung an Methylphosphonsäuredifluorid durchgeführt werden.
Aus den ab initio-Rechnungen ergaben sich Strukturdaten, die von den bis dahin bekannten signifikante Abweichungen zeigten aber mit anderen ähnlichen Molekülen besser übereinstimmten als jene. Für das äthanstrukturierte Molekül wurden für den P-C-Abstand 1.753, den P-F 1.539 und den P=O 1.431 Å erhalten. Der FPF-Winkel wurde auf 98.9, der CPO auf 119.7 und der CPF auf 103.2 Grad berechnet. Mit dieser Gleichgewichtsstruktur wurde ein Kraftfeld erstellt. Das Dipolmoment aus der ab initio-Struktur konnte durch Mikrowellenaussagen bestätigt werden. Die Elektronenbeugungsergebnisse zeigten ebenfalls eine gute Übereinstimmung unter Berücksichtigung der unterschiedlichen Strukturtypen r_e bzw. r_a.
Mit den Rotationskonstanten und den Elektronenbeugungsdaten wurde eine r-average-Struktur berechnet.

Mein besonderer Dank gilt meinen verehrten Lehrern, dem verstorbenen Herrn Professor Dr. W. Zeil, der mir die Anregung zu dieser Arbeit gab und uns leider allzu früh verlassen hat - und Herrn Professor Dr. H. Oberhammer, der mich bei der Durchführung der Untersuchungen mit seiner stetigen Hilfsbereitschaft und Offenheit für wissenschaftliche Gespräche unterstützte.

Herrn Professor Dr. J. E. Boggs will ich an dieser Stelle für die Unterstützung bei der Durchführung der ab initio-Rechnungen, Herrn Professor Dr. P. Pulay und Herrn Dr. D. Christen für ihre ständige Bereitschaft zu nützlichen Diskussionen, sowie Herrn Professor Dr. R. Schmutzler für die Substanz danken.

Inhalt

Einleitung 1

1.1) Theorie der ab initio-Rechnung 3

1.2) Durchführung und Ergebnisse der ab initio-Rechnungen 10

2.1) Theorie zur Normalkoordinatenanalyse 15

2.2) Das Kraftfeld von CH_3POF_2 17

2.3) Schwingungsamplituden 24

3.1) Theorie der Mikrowellenspektroskopie 26

3.2) Experimenteller Teil zur Mikrowellenspektroskopie 28

4.1) Theorie der Elektronenbeugung 32

4.2) Experimenteller Teil zur Elektronenbeugung 37

5.1) Berechnung der r-average-Struktur 47

5.2) r-average-Struktur von CH_3POF_2 49

Zusammenfassung 52

Literatur 53

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41547612_0064

Einleitung

Das Thema unsymmetrische Methylgruppen in der Arbeitsgruppe unter der Leitung von Professor Dr. W. Zeil war bis zum Beginn dieser Arbeit auf Moleküle mit Äthanstruktur beschränkt, deren allgemeine Summenformel CH_3YH_2X lautet, mit Y = C, Si, Ge und X = Cl, Br[1]). In diese Untersuchungen sollten Phosphorverbindungen miteinbezogen werden. Da Phosphor in der fünften Hauptgruppe des Periodensystems der Elemente steht, muß bei derselben Strukturform, wie sie obengenannte Verbindungen besitzen, ein Ligand doppelt gebunden sein. Hier bot sich CH_3POF_2 an (s. Abb. 1). Zu diesem Zeitpunkt waren bereits IR-Messungen[2]) und ein Strukturvorschlag aus den Ergebnissen einer Mikrowellenuntersuchung bekannt[3]). Da nur drei Parameter nämlich die Rotationskonstanten vorhanden waren, wurden bei dieser Arbeit die Methylgruppe als Tetraeder angenommen und der P-C-, der P=O und der P-F-Abstand aus anderen Phosphorverbindungen übernommen. Die Winkel CPO, CPF und FPF wurden damit angepaßt. Im Vergleich mit anderen ähnlichen Molekülen war der FPF-Winkel bei dieser Untersuchung auffällig groß (vgl. Tabelle 1), der CPO-Winkel dagegen klein. Zudem zeigte sich, daß beim Einsetzen der Rotationsachsen in die angegebene Molekülstruktur die μ_a-Dipolmomentkomponente, die mit 3.5 Db den größten Wert besitzt, senkrecht zur Spiegelebene zu liegen kam. Diese Faktoren führten dazu, statt einer Untersuchung über die Symmetrie oder Asymmetrie der Methylgruppe, eine neue umfassende Strukturanalyse an dem Methylphosphonsäuredifluorid durchzuführen.

Als erstes bot sich die Gelegenheit, eine ab initio-Struktur zu berechnen. Die Erstellung und Anpassung eines Kraftfeldes konnte angeschlossen werden. Zur Untersuchung der Frage über die zweite Dipolmomentkomponente μ_c oder μ_b konnte die Mikrowellenspektroskopie zu Hilfe genommen werden. Die Auswertung von Elektronenbeugungsaufnahmen soll-

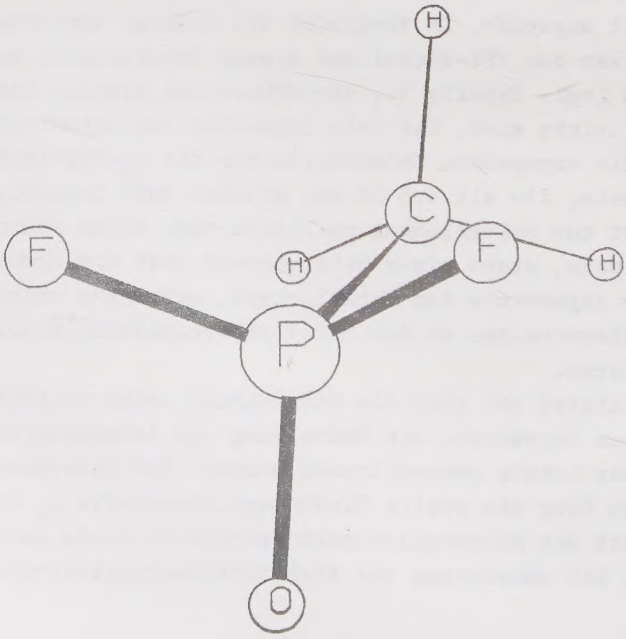
te die übrigen Untersuchungsergebnisse ergänzen. Eine Zusammenfassung der Resultate aus der Mikrowellenspektroskopie und den Elektronenbeugungsaufnahmen zum Erhalt einer r-average-Struktur bildet den Abschluß dieser Arbeit.

Tabelle 1:

	CH_3POF_2 [3]	CH_3PF_2 [4]	POF_3 [5]
FPF	115.2°	98.4°	101.3°

Abbildung 1:

Die Struktur von CH_3POF_2



1.1) Theorie der ab initio-Rechnung

Zur theoretischen Berechnung einer Molekülstruktur ist es als erstes notwendig, die Schrödingergleichung:

$$H\psi = E\psi \qquad (1.1)$$

für dieses Problem aufzustellen und zu lösen oder Lösungen zu finden. ψ ist eine Funktion aller Atom- und Elektronenkoordinaten. Der Hamiltonoperator für diese Aufgabenstellung kann folgendermaßen geschrieben werden:

$$H = \sum_{I=1}^{N-1} \sum_{J=I+1}^{N} Z_I Z_J r_{IJ}^{-1} - \sum_{I=1}^{N} \frac{1}{2M_I} \Delta_I - \sum_{i=1}^{2n} \frac{1}{2} \Delta_i$$

$$- \sum_{I=1}^{N} \sum_{i=1}^{2n} Z_I r_{Ii}^{-1} + \sum_{i=1}^{2n-1} \sum_{j=i+1}^{2n} r_{ij}^{-1} \qquad (1.2)$$

Δ_I, Δ_i ... Laplace-Operatoren für die Atomkerne bzw. die Elektronen.

Um die Gleichung zu vereinfachen wurden alle Konstanten in die Einheiten miteinbezogen, so daß im Atomic Unit System (Hartree, Bohr, etc.) gerechnet wird. Außerdem wurden aus dem selben Grund nur die Moleküle mit geradzahliger Elektronenzahl berücksichtigt.

Die Gleichung (1.2) gliedert sich in fünf Teile. Der erste Summand beinhaltet die potentielle Energie, d.h. die Wechselwirkung aller Kerne untereinander, der zweite ist der Operator der kinetischen Energie der Kerne, der dritte der Operator der kinetischen Energie der Elektronen. Der vierte Teil beschreibt die Wechselwirkung der Elektronen mit den Atomkernen und der letzte die Wechselwirkung der Elektronen untereinander.

Um nun die Gleichung zu lösen, werden folgende Vereinfachungen eingeführt:

1) Die Born-Oppenheimer-Näherung
2) Vernachlässigung der kinetischen Energie der Atom-

kerne. Somit erhält man eine r_e-Struktur.
So ergibt sich für die Energie der Kerne eine rein klassische Lösung:

$$E^k = \sum_{I=1}^{N-1} \sum_{J=I+1}^{N} Z_I Z_J r_{IJ}^{-1} \qquad (1.3)$$

Die restlichen drei Teile können in einen Einelektronenanteil und einen Faktor unterteilt werden, der die Wechselwirkung je zweier Teilchen beinhaltet. Diese zwei Anteile können nun getrennt betrachtet werden. Für die Energie bedeutet das, daß sie sich in folgender Weise beschreiben läßt:

$$\tilde{E}^{el} = \langle\tilde{\psi}|\hat{H}^1|\tilde{\psi}\rangle + \langle\tilde{\psi}|\hat{H}^2|\tilde{\psi}\rangle \qquad (1.4)$$

$\tilde{E}$ ... Erwartungswert.
Um die Ein- bzw. Zweielektronenenergie zu berechnen, muß zuerst die Wellenfunktion $\tilde{\psi}$ näher spezifiziert werden. Über den Hartree-Produkt-Ansatz unter Berücksichtigung der Spinfunktionen gelangt man zu folgender Gleichung:

$$\tilde{\psi}(1,2,3,\ldots,2n) = \varphi_1(1)\alpha(1)\varphi_1(2)\beta(2)\varphi_2(3)\alpha(3)\ldots \varphi_n(2n-1)\alpha(2n-1)\varphi_n(2n)\beta(2n) \qquad (1.5)$$

$\varphi_i(k)$ ... Ortsfunktionen für Elektron k und $\alpha(k)$ bzw. $\beta(k)$ die jeweiligen Spinfunktionen.

Diese Funktion muß nun noch dem Pauliprinzip gehorchen und alle φ_i orthonormiert sein. Die $\tilde{\psi}$-Funktion selbst muß auch normiert sein. So erhält man:

$$\tilde{\psi}(1,2,3,\ldots,2n) = [(2n)!]^{-1/2} \sum_{k=1}^{2n!} (-1)^{P_k} P_K \{\varphi_1(1)\alpha(1)\ldots \varphi_n(2n-1)\alpha(2n-1)\varphi_n(2n)\beta(2n)\} \qquad (1.6)$$

P ... Permutation. Gleichung (1.6) wird als Matrize geschrieben Slater-Determinante genannt.

Es ergibt sich für die Einelektronen-Energie:

$$\tilde{E}^1 = \frac{2n}{(2n)!}\,(2n-1)!\; 2 \sum_{k=1}^{n} \int \varphi_i^*(1)\, \hat{H}^1_{(1)} \varphi_i(1)\, d\tau_1$$

$$= 2 \sum_{k=1}^{n} \langle \varphi_i | H^1_{(1)} | \varphi_i \rangle = 2 \sum_{i=1}^{n} H_{ii} \qquad (1.7)$$

Berechnet man nun den Erwartungswert für die Zweielektronenenergie und setzt dazu wieder den Ausdruck (1.6) für die Wellenfunktion ein, so erhält man unter Berücksichtigung der erlaubten Permutationsmöglichkeiten:

$$\tilde{E}^2 = \sum_{i=1}^{n} \sum_{j=1}^{n} (2J_{ij} - K_{ij}) \qquad (1.8)$$

mit:

$$J_{ij} = \int\int \varphi_i^*(1) \varphi_j^*(2)\, \frac{1}{r_{12}}\, \varphi_i(1) \varphi_j(2)\, d\tau_1 d\tau_2$$

$$K_{ij} = \int\int \varphi_i^*(1) \varphi_j^*(2)\, \frac{1}{r_{12}}\, \varphi_j(1) \varphi_i(2)\, d\tau_1 d\tau_2$$

Nun kann also die Gesamtenergie der Elektronen aus Gleichung (1.7) und (1.8) erhalten werden. Um die Lösung für das entsprechende System zu erhalten, wird mit Hilfe der Lagrange-Multiplikatoren die Energie minimiert:

$$G = \tilde{E}^{el} - 2 \sum_i \sum_j \lambda_{ij}\, S_{ij} \qquad (1.9)$$

also:

$$\delta G = 2 \sum_i \delta H_{ii} + \sum_i \sum_j (2\delta J_{ij} - \delta K_{ij}) - 2 \sum_i \sum_j \lambda_{ij}\, S_{ij} = 0$$

λ_{ij} ... Lagrange-Multiplikatoren.

Nach der MO-LCAO-Methode stellt man jedes MO aus einer Linearkombination sämtlicher Atomorbitale aller Atome im Molekül zusammen:

$$\varphi_i = \sum_\mu c_{\mu i} \chi_\mu \qquad (1.10)$$

Sind die Atomorbitale χ_μ bekannt, so erhält man die Wellenfunktion φ_i durch Variation der Koeffizienten $c_{\mu i}$. Für Gleichung (1.9) ergibt sich so folgender Ausdruck:

$$\delta G = 2\sum_i \sum_{\mu\nu} c^*_{\mu i} c_{\nu i} H_{\mu\nu} + \sum_{ij} \sum_{\mu\nu\lambda\sigma} (\delta c^*_{\mu i} c^*_{\lambda j} c_{\nu i} c_{\sigma j} + c^*_{\mu i} \delta c^*_{\lambda j} c_{\nu i} c_{\sigma j})$$

$$(2\langle\mu\nu|\lambda\sigma\rangle - \langle\mu\lambda|\nu\sigma\rangle) - 2\sum_j \sum_{\mu\nu} \delta c^*_{\mu i} c_{\nu j} S_{\mu\nu} \lambda_{ij} + \text{k.k.K.} \qquad (1.11)$$

k.k.K. ... Variation der restlichen (komplex konjugierten) Koeffizienten,

wobei folgende Abkürzungen und Zusammenhänge verwendet wurden:

$$H_{ii} = \sum_\mu \sum_\nu c^*_{\mu i} c_{\nu i} H_{\mu\nu} \qquad \text{(s. Gl. 1.7)}$$

$$H_{\mu\nu} = \langle \chi_\mu | \hat{H}^1_{(1)} | \chi_\nu \rangle = \langle \mu | H^1_{(1)} | \nu \rangle$$

$$J_{ij} = \sum_\mu \sum_\nu \sum_\lambda \sum_\sigma c^*_{\mu i} c^*_{\lambda j} c_{\nu i} c_{\sigma j} \langle\mu\nu|\lambda\sigma\rangle \quad \text{(s. Gl. 1.8)}$$

mit: $\langle\mu\nu|\lambda\sigma\rangle = \langle \chi_\mu \chi_\nu | \frac{1}{r_{12}} | \chi_\lambda \chi_\sigma \rangle$

entsprechend:

$$K_{ij} = \sum_\mu \sum_\nu \sum_\lambda \sum_\sigma c^*_{\mu i} c^*_{\lambda j} c_{\nu i} c_{\sigma j} \langle\mu\lambda|\nu\sigma\rangle$$

und die Orthonormalitätsbedingung (Überlappungsintegral):

$$S_{ij} = \sum_\mu \sum_\nu c^*_{\mu i} c_{\nu j} S_{\mu\nu}$$

$$S_{\mu\nu} = \langle \mu | \nu \rangle = \langle \chi_\mu | \chi_\nu \rangle$$

Für eine sehr kleine Variation eines der Koeffizienten wird $\delta G = 0$. Nun setzt man noch für

$$2\sum_i c^*_{\lambda i} c_{\sigma i} = D_{\lambda\sigma} \quad \text{(= Dichtematrix)} \qquad (1.12)$$

und faßt zusammen:

$$H_{\mu\nu} + \sum_{\lambda\sigma} D_{\lambda\sigma}\left[\langle\mu\nu|\lambda\sigma\rangle - \frac{1}{2}\langle\mu\lambda|\nu\sigma\rangle\right] = F_{\mu\nu}(=\text{Fockmatrix}) \tag{1.13}$$

Durch eine unitäre Transformation wird die Matrix $|\lambda_{ij}|$ diagonalisiert. Mit $\lambda_i = \lambda_{ij}$ für i = j erhält man:

$$\sum_{\nu} |F_{\mu\nu} - \lambda_i S_{\mu\nu}| c_{\nu i} = 0 \tag{1.14}$$

Es gibt nur eine sinnvolle Lösung, wenn gilt:

$$|F_{\mu\nu} - \lambda_i S_{\mu\nu}| = 0 \tag{1.15}$$

Daraus erhält man nun die Koeffizienten $c_{\mu i}$, die Fockmatrix aber hängt wieder von den Koeffizienten ab. Nun können diese beliebig gewählt werden, die Fockmatrix damit berechnet werden, dann die Eigenwerte nach (1.15), die verbesserten Koeffizienten nach (1.14) und dann die ganze Berechnung von vorn. Ändern sich die Koeffizienten nicht mehr, kann die Gesamtenergie berechnet werden nach:

$$E = E^k + E^{el} \tag{1.16}$$

mit:

$$E^{el} = \sum_{\mu\nu} D_{\mu\nu} H_{\mu\nu} + \frac{1}{2} \sum_{\mu\nu\lambda\sigma} D_{\mu\nu} D_{\lambda\sigma} \left(\langle\mu\nu|\lambda\sigma\rangle - \frac{1}{2}\langle\mu\lambda|\nu\sigma\rangle\right) \tag{1.16a}$$

und:

$$E^k = \sum_{I=1}^{N-1} \sum_{J=I+1}^{N} Z_I Z_J r_{IJ}^{-1} \tag{1.16b}$$

Zur Optimierung der Struktur muß nun durch Variation der Kernkoordinaten das Energieminimum gefunden werden. Um dies zu erreichen, kann man die Ableitung bilden nach einem Ortsvektor eines Atomkerns. Diese Ableitung hat die

Dimension einer Kraft. Die Kraft, die auf das Atom T wirkt, setzt sich folgendermaßen zusammen:

$$F_T = -\frac{\partial E}{\partial Q_T} = -\frac{\partial E^k}{\partial Q_T} - \frac{\partial E^{el}}{\partial Q_T} \qquad (1.17)$$

Setzt man für E^k, den ersten Summanden, Gleichung (1.16b) ein und berücksichtigt nur die Ableitungen für I oder J = T, da nur diese Funktionen von Q_T sind, so erhält man mit:

$$|r_{IT}| = \sqrt{(Q_I - Q_T)^2}$$

$$-\frac{\partial E^k}{\partial Q_T} = -\frac{\partial}{\partial Q_T}\left[\sum_{I\neq T}^{N} Z_T Z_I r_{TI}^{-1}\right] = -Z_T \sum_{I\neq T}^{N} Z_I (Q_I - Q_T) r_{IT}^{-3} \qquad (1.18)$$

Für $\tilde{E}^{el}$ sieht die Ableitung folgendermaßen aus:

$$\frac{\partial \tilde{E}^{el}}{\partial Q_T} = \langle\tilde{\psi}|\frac{\partial \hat{H}^{el}}{\partial Q_T}|\tilde{\psi}\rangle + \langle\frac{\partial \tilde{\psi}}{\partial Q_T}|\hat{H}^{el}|\tilde{\psi}\rangle + \langle\tilde{\psi}|\hat{H}^{el}|\frac{\partial \tilde{\psi}}{\partial Q_T}\rangle \qquad (1.19)$$

Nimmt man an, daß die optimierte $\tilde{\psi}$-Funktion gegen kleine Änderungen der Atomkoordinaten invariant ist, ist nur die Ableitung des Hamiltonoperators zu berechnen. Es ergeben sich für die Gesamtkraft die sogenannten Hellman-Feynman-Forces[7]):

$$F_T^{HF} = Z_T \sum_{i=1}^{2n} (q_i - Q_T) r_{iI}^{-3} - Z_T \sum_{I}^{N} (Q_I - Q_T) r_{IT}^{-3} \qquad (1.20)$$

$$= -\frac{\partial E^{el}}{\partial Q_T} - \frac{\partial E^k}{\partial Q_T}$$

Um die Kräfte genauer berechnen zu können, wird für die Elektronenenergie folgende Ausgangsgleichung benutzt:

$$\tilde{E}^{el} = 2\sum_i \sum_{\mu\nu} c_{\mu i} c_{\nu i} \langle\mu|H_{(n)}^1|\nu\rangle + \qquad (1.21)$$

$$\sum_{ij} \sum_{\mu\nu\lambda\sigma} c_{\mu i} c_{\lambda j} c_{\nu i} c_{\sigma j} \left[2\langle\mu\nu|\lambda\sigma\rangle - \langle\mu\lambda|\nu\sigma\rangle\right]$$

Es wurde auf die in der Praxis vorkommenden reellen Koeffizienten beschränkt und der Weg über die indirekten Ableitungen nach allen Größen, die von den Kernkoordinaten abhängen, gewählt:

$$\frac{\partial \tilde{E}^{el}}{\partial Q_T} = \frac{\partial \tilde{E}^{el}}{\partial H^{1}_{(\iota)}} \frac{\partial H^{1}_{(\iota)}}{\partial Q_T} + \sum_{\mu} \frac{\partial \tilde{E}^{el}}{\partial \chi_\mu} \frac{\partial \chi_\mu}{\partial Q_T} + \sum_{\mu i} \frac{\partial \tilde{E}^{el}}{\partial c_{\mu i}} \frac{\partial c_{\mu i}}{\partial Q_T} \qquad (1.22)$$

Führt man diese Differenzierungen durch, erhält man für die Gesamtkräfte [8,9]), die auf die Kerne wirken (unter Berücksichtigung der Gleichung 1.20):

$$F_T = F_T^{HF} + \sum_{\mu} F_\mu^{\psi} K_{\mu T} \qquad (1.23)$$

mit:

$$F_\mu^{\psi} = - \sum_{\mu\nu} D_{\mu\nu} \langle \frac{\partial \mu}{\partial q_\mu} | H^{1}_{(\iota)} | \nu \rangle - \sum_{\mu\nu\lambda\delta} D_{\mu\nu} D_{\lambda\delta} \left[2 \langle \frac{\partial \mu}{\partial q_\mu} \nu | \lambda\delta \rangle \langle \frac{\partial \mu}{\partial q_\mu} \lambda | \nu\delta \rangle \right] + \sum_{i\nu} \lambda_i c_{\mu i} c_{\nu i} \frac{\partial S_{\mu\nu}}{\partial q_\mu}$$

mit:

$$q_\mu = \sum_T K_{\mu T} Q_T \quad \text{und:} \quad K_{\mu T} = \frac{\partial q_\mu}{\partial Q_T}$$

Hat man nun die Kräfte - und zwar nimmt man die kartesischen Kräfte, da sie unabhängig von der Wahl der inneren Koordinaten sind - , so können diese mit Hilfe der transponierten B-Matrix auf die Kräfte umgerechnet werden, die auf die inneren Koordinaten wirken. Mit einer ungefähren Kraftkonstantenmatrix kann die Veränderung oder Verschiebung der inneren Koordinaten berechnet werden, die wiederum auf kartesische Koordinaten iteriert und damit die alten kartesischen Koordinaten korrigiert werden können. Mit der neuen Struktur kann nun die Energie wieder optimiert werden. Diese Arbeitsfolge kann so oft wiederholt werden bis keine Kräfte mehr auf die Kerne wirken und eine r_e-Struktur erhalten wird.

1.2) Durchführung und Ergebnisse der ab initio-Rechnungen

Für alle ab initio-Rechnungen wurde das Programm TEXAS von Peter Pulay[10]) verwendet. Da nur die Atomorbitale für Wasserstoff exakt berechnet werden können, nähert man mit einem Satz von Gaußfunktionen[11]) an. Für die vorliegenden Rechnungen wurden 3-3-21G[12]) für Phosphor und 3-21G-Basissätze[13]) für Kohlenstoff, Sauerstoff und Fluor verwendet. Man hat für letztere drei Gaußfunktionen zur Beschreibung des inneren Orbitals und für die Valenzschale also 2s und $2p_x 2p_y 2p_z$ jeweils einen Satz aus zwei und einer Gaußfunktion. Diese Aufteilung in 2 plus 1 Gaußfunktionen, die sogenannte "Split Valence"-Funktion führt zu einer genaueren Beschreibung der Orbitale. Eine Zusammenstellung der Basissätze findet sich in Tabelle 2. Für Phosphor werden zusätzlich Polarisationsfunktionen verwendet. Diese sind bei größeren Atomen notwendig, da ab der dritten Reihe des Periodensystems der Elemente schon d-Orbitale zur Besetzung zur Verfügung stehen, die auf diese Weise berücksichtigt werden. Sie werden aus p-Orbitalen aufgebaut, die auf der x-, der y- und der z-Achse verschoben werden, mit $\eta = 0.8$ und $\alpha = \pm 1$[10]).

Für die gesamte Rechnung wurde C_s-Symmetrie für das Molekül und eine staggered-Konformation der CH_3- zur POF_2-Gruppe angenommen. Bei der optimierten Struktur wurden diese Parameter freigegeben, es zeigte sich jedoch, daß das Molekül in dieser Lage stabil blieb und keine Kräfte mehr auftraten. Die verwendeten inneren Koordinaten wurden nach einem Vorschlag von P. Pulay[14]) aufgebaut, so daß mit einem nicht redundanten Satz von inneren Koordinaten (siehe Tab. 6) alle Parameter variiert werden konnten.

Die Rechnungen wurden solange fortgeführt, bis die Änderung für Winkel weniger als 0.05 Grad und weniger als 0.001Å für Abstände betrug. Die Verbesserung der Energie lag nur noch in der sechsten Stelle nach dem Komma in Hartrees (1.0 cal/Mol). Eine weitere Ungenauigkeit, die größtenteils auf der Vernachlässigung der Elektronenkorrelation beruht,

Tabelle 2: Basissätze [12,13])

	Exponent	Koeffizient(S)	Koeffizient(P)
Phosohor			
1S	1054.90	.0655407	
	159.195	.384036	
	34.5304	.674541	
2S,2P	44.2866	-.102130	.110851
	10.1019	.0815922	.456495
	2.73997	.969788	.606936
3S,3P	1.21865	-.371495	.0915823
	.395546	1.27099	.934924
3S′,3P′	.122811	1.0	1.0
Kohlenstoff			
1S	172.256	.0617669	
	25.9109	.358794	
	5.53335	.700713	
2S,2P	3.66498	-.395897	.236460
	.770545	1.21584	.860619
2S′,2P′	.195857	1.0	1.0
Sauerstoff			
1S	322.037	.0592394	
	48.4308	.351500	
	10.4206	.707658	
2S,2P	7.40294	-.404453	.244586
	1.57620	1.22156	.853955
2S′,2P′	.373684	1.0	1.0
Fluor			
1S	413.801	.0585483	
	62.2446	.349308	
	13.4340	.709632	
2S,2P	9.77759	-.407327	.246680
	2.08617	1.22314	.852321
2S′,2P′	.482383	1.0	1.0
Wasserstoff			
1S	5.447178	.156285	
	.8245472	.904691	
1S′	.1831916	1.0	

ist der sogenannte "basis set offset". Bei genügend großem Basissatz, wie im vorliegenden Fall nimmt man an, daß der Fehler für einen Typ von Bindungsparameter konstant ist[15]), und für Winkel nimmt man insgesamt eine Genauigkeit von 1° an[16]).
Die Ergebnisse sind in Tabelle 3 zusammengefaßt. Da für den Phosphorbasissatz mit zusätzlichen Polarisierbarkeitsfunktionen am P zu der Zeit, als die Berechnungen durchgeführt wurden, noch keine Vergleichsdaten erhältlich waren, wurden weitere Moleküle berechnet[17]). Bei CH_3POH_2, CH_3PF_2, CH_3PH_2 und POF_3 wurden die Strukturen in selber Weise wie für CH_3POF_2 bestimmt. Die Daten für CH_3PF_2, CH_3PH_2 und POF_3 zeigten eine erwartete Übereinstimmung

Tabelle 3: Berechnete Struktur von CH_3POF_2 und Literaturdaten

Parameter	ab initio	Durig I[3])	Durig II[18])
P - C	1.753	1.81*	1.795±.019
P = O	1.431	1.46*	1.442±.009
P - F	1.539	1.52*	1.544±.011
C - H_s	1.084	1.09*	1.084*
C - H_{as}	1.084		
OPC	119.7	105.8±1.0	118.2±1.5
FPC	103.2	101.4±0.5	100.5±2.3
FPF	98.9	115.2±0.3	99.2±1.0
OPF	114.5		
H_sCP	111.4	T_d*	T_d*
$H_{as}CP$	110.8	"	"
$H_{as}CH_{as}$	107.5	"	"
H_sCH_{as}	108.1	"	"
Energie	-650.90586 Hartree		

Die Abstände sind in Ångström, die Winkel in Grad angegeben.
* sind angenommene Werte.

Tabelle 4: Berechnete[16]) und experimentelle Strukturdaten von CH_3PF_2, CH_3PH_2 und POF_3

	CH_3PF_2		CH_3PH_2		POF_3	
	ab initio	exp.[4])	ab initio	exp.[19,20])	ab initio	exp.[5,21])
P - C	1.799	1.82(2)	1.853	1.858(3),1.863	-	-
P = O	-	-	-	-	1.416	1.428,1.437(4)
P - F	1.578	1.582	-	-	1.519	1.519,1.522(4)
P - H	-	-	1.397	1.423(7),1.414	-	-
C - H_s	1.085	1.093	1.082	1.094(8),1.093	-	-
C - H_{as}	1.085	1.093	1.084	1.094(8),1.093	-	-
FPC	98.5	97.8(5)	-	-	-	-
HPC	-	-	98.4	96.5,97.5	-	-
FPF	97.5	98.4(5)	-	-	100.8	101.3,101.14(10)
HPH	-	-	95.0	93.38	-	-
OPF	-	-	-	-	117.2	116.2,116.36(10)
H_sCP	111.5	109.7	113.0	109.6(1.0),111.2	-	-
$H_{as}CP$	110.4	"	109.4	"	-	-
$H_{as}CH_{as}$	107.8	-	107.6	109.75	-	-
H_sCH_{as}	108.4	-	108.7	"	-	-
Energie	-576.39125		-379.65122		-710.43649 Hartree	

Abstände in Ångström, Winkel in Grad

der berechneten mit den experimentell bestimmten (siehe Tab. 4). die r_e-Abstände waren um maximal 0.02 Å kleiner als die experimentellen Werte (aus Elektronenbeugungsaufnahmen und Mikrowellenspektroskopie). Eine größere Diskrepanz zeigte sich bei CH_3POF_2 zu der Struktur von Durig[3]). Diese, so wie die später korrigierten Werte[18]), die eine weitaus bessere Übereinstimmung mit dem in dieser Arbeit erhaltenen Ergebnisse zeigen, sind ebenfalls in Tabelle 3 aufgeführt.

Da es möglich ist, mit Kenntnis der theoretischen, optimierten Struktur mit Hilfe des Programmes TEXAS das Kraftfeld zu berechnen, wurde diese Rechnung angeschlossen.

2.1) Theorie zur Normalkoordinatenanalyse

Hat man ein mehratomiges schwingendes Molekül, für das die Born-Oppenheimer-Näherung gilt, so kann der Hamilton-Operator für einen asymmetrischen Kreisel folgendermaßen geschrieben werden:

$$H = \frac{\hbar^2}{2} \sum_i \frac{\partial^2}{\partial Q_i^2} + \frac{1}{2} \sum_i \lambda_i Q_i^2 \qquad (2.1)$$

Q_i sind die Normalkoordinaten und λ_i die zugehörigen 3N-6 Schwingungsparameter aus denen die Eigenfrequenzen nach $\lambda = 4\pi^2\nu^2$ erhalten werden. Die Gesamtenergie beträgt:

$$2(T + V) = \dot{\underline{Q}}^+ \dot{\underline{Q}} + \underline{Q}^+ \Lambda \underline{Q} \qquad (2.2)$$

Die Gesamtenergie setzt sich aus der kinetischen Energie T und der potentiellen Energie V zusammen, wobei $\underline{Q}$ und $\dot{\underline{Q}}$ die Vektoren mit den Elementen Q_i und $\dot{Q}_i$ und Λ eine Diagonalmatrix mit den Elementen λ_i ist.
Da nun meist das Problem darin besteht, aus einer Struktur und den gemessenen Frequenzen der Normalschwingungen die Kraftkonstanten zu erhalten, geht man folgendermaßen vor. Die Matrix B ist die Transformationsmatrix zwischen den inneren Koordinaten S_i und den kartesischen Koordinaten X_i:

$$\underline{S} = \underline{B}\,\underline{X} \qquad (2.3)$$

Mit Hilfe der B-Matrix und der Diagonalmatrix der Atommassen (je dreifach) wird die G-Matrix gebildet:

$$\underline{G} = \underline{B}\, m^{-1}\, \underline{B}^+ \qquad (2.4)$$

Die inneren Koordinaten S_i und die Normalkoordinaten stehen in folgendem Zusammenhang:

$$\underline{S} = \underline{L}\,\underline{Q} \qquad (2.5)$$

wobei für die Transformationsmatrix $\underline{L}$ noch gilt:

$$\underline{G} = \underline{L}\,\underline{L}^{+} \qquad (2.6)$$

Man entwickelt nun die potentielle Energie nach den inneren Koordinaten in einer Taylorreihe, setzt das Absolutglied willkürlich Null, wobei auch die erste Ableitung im Gleichgewichtszustand Null ist. Nun kann man noch die höheren Glieder vernachlässigen und erhält für die harmonische Näherung:

$$2\,\underline{V} = \underline{S}^{+}\,\underline{F}\,\underline{S} \qquad (2.7)$$

$\underline{F}$ ist die Matrix der quadratischen Kraftkonstanten, deren Elemente F_{ij} nach:

$$F_{ij} = \frac{\partial^2 V}{\partial S_i \partial S_j} \qquad (2.8)$$

erhalten werden. Löst man nun die Säkulargleichung

$$\underline{G}\,\underline{F}\,\underline{L} = \underline{L}\,\Lambda\,, \qquad (2.9)$$

kann das Kraftfeld eines Moleküls, dessen innere Koordinaten frei gewählt werden können, nach der GF-Methode von Wilson[22]) an die gemessenen Frequenzen angepaßt werden.

2.2) Das Kraftfeld von CH_3POF_2

Um die Matrix der quadratischen Kraftkonstanten für Methylphosphonsäuredifluorid zu erhalten, wurde wie bereits erwähnt ebenfalls das Programm TEXAS[10]) benutzt. Bei bereits optimierter Struktur wurde jede innere Koordinate um 0,015 Å bzw. 0.015 rad ausgelenkt. Nun erhält man die rücktreibenden Kräfte auf alle inneren Koordinaten. Da die Kraftkonstanten die zweite Ableitung der Energie nach den inneren Koordinaten sind (siehe Gl. 2.8), die Kräfte dagegen die erste Ableitung, wird nach P. Pulay[10]) die zweite Differentiation numerisch ausgeführt. Zuerst werden alle Kräfte korrigiert um die Kräfte, die bei der optimierten Struktur noch als Rest geblieben waren. Anschließend wird durch die Auslenkung dividiert. So erhält man pro Auslenkung einer inneren Koordinate eine Spalte des Kraftfeldes. Aus Kostengründen wurde darauf verzichtet, die Kräfte, die entstehen bei einer Auslenkung in entgegengesetzter Richtung, für alle inneren Koordinaten zu berechnen. Doch eine Testrechnung zeigte, daß die zu erwartende größere Genauigkeit des Kraftfeldes sich nur im Bereich der Tausendstel auswirkt. Da das Molekül C_s-Symmetrie besitzt, mußte sowohl die Abstandskoordinate P-F wie auch $C\text{-}H_{as}$ nur einmal berechnet werden und konnte entsprechend der Symmetrie des jeweiligen Elements auf das andere Teil des Symmetriepaares übertragen werden. Die so erhaltene Kraftkonstantenmatrix zeigt Tabelle 6.
Bekannterweise [9,23]) sind Kraftkonstanten aus ab initio Berechnungen mit Ausnahme der Torsionskraftkonstanten immer zu groß. Dies konnte auch in diesem Fall bestätigt werden, es zeigte sich, daß die mit dem unkorrigierten Kraftfeld berechneten Schwingungsfrequenzen erwartungsgemäß ebenfalls zu hoch waren (siehe Tab. 5). So wurde mit Hilfe der Programme GEOMETR und SCALE2[24]) versucht, nach der Least Square-Methode die Matrix an die experimentellen Frequenzen[3]) anzupassen. Mit Ausnahme der Frequenzen

Tabelle 5: Frequenzen

Nr.	Sym.	exp.[3])	unskal.	2Skal.fak.	5Skal.fak.	Dia.k.k.ang.
1	A'	3020	3215	2908	3019	3022.2
2	A''	3020	3213	2906	3017	3020.6
3	A'	2950	3147	2846	2954	2945.4
4	A'	1428	1624	1468	1407	1428.0
5	A''	1428	1616	1465	1405	1427.7
6	A'	1372	1588	1436	1376	1372.0
7	A'	1320	1467	1327	1298	1320.0
8	A''	953	1123	1016	988	961.7
9	A'	925	1080	977	946	923.2
10	A''	878	997	902	876	867.5
11	A'	858	997	902	881	858.6
12	A'	752	833	754	738	752.6
13	A'	469	509	460	467	474.2
14	A''	411	466	425	431	412.8
15	A'	408	443	401	407	406.9
16	A'	295	304	275	279	293.6
17	A''	295	295	279	283	289.3
18	A''	240	197	240	241	237.7

mittlere Abweichung: $33.0 cm^{-1}$ $14.5 cm^{-1}$ $2.63 cm^{-1}$

alle Frequenzen sind in cm^{-1} angegeben

16, 17 und 18 sind alle experimentellen Vergleichswerte Werte der gasförmigen Substanz. Die Kraftkonstanten konnten für die Anpassung zusammengefaßt werden. Sie wurden nach

$$F_{ij} = x_K^{1/2} \, x_L^{1/2} \, F_{ij}^{o} \qquad (2.10)$$

$i \epsilon K$; $j \epsilon L$

skaliert. Mit zwei Skalierungsfaktoren, 1.66 für die Tor-

sion und 0.8181 für das restliche Kraftfeld, ergab sich eine Anpassung mit einer mittleren Abweichung von 33cm^{-1}. Eine weitere Verbesserung der Anpassung auf 14.5cm^{-1} mittlere Abweichung ergab eine Unterteilung in folgende Gruppen mit den Skalierungsfaktoren:

a) P-X-Abstände (x = O, F, C) mit 0.7827
b) C-H-Bindungen mit 0.8812
c) Kombination der FPY-Winkel (Y = F, O) mit 0.8496
d) Kombination der HCZ-Winkel (Z = P, H) mit 0.7510

Der Wert für den Skalierungsfaktor der Torsion wurde auf 1.66 festgehalten. Bei diesen Berechnungen wurde die ab initio-Geometrie des Moleküls verwendet. Die berechneten sowie die experimentellen Frequenzen sind in Tabelle 5 zu finden.

Nachdem die experimentelle Struktur aus der Elektronenbeugung erhalten war, wurde ein weiterer Versuch unternommen, das Kraftfeld zu verbessern. Dazu wurde die Kraftkonstantenmatrix mit den zwei Skalierungsfaktoren aus den ab initio-Rechnungen als Startwerte übernommen, wobei alle Wechselwirkungskraftkonstanten, deren Beträge kleiner als 0.01 waren, aus programmtechnischen Gründen vernachlässigt wurden. Mit Hilfe der Programme GMAT[25]), ZMAT[26]) und FPERT[27]) wurden die Diagonalkonstanten variiert und die Wechselwirkungskraftkonstanten konstant gehalten. Das Ergebnis zeigt Tabelle 5 und 7. In Tabelle 5 sind die berechneten Frequenzen mit einer mittleren Abweichung von 2.63cm^{-1} und in Tabelle 7 die zugehörigen Kraftkonstanten wiedergegeben.

Tabelle 6: Kraftfeld aus ab initio Berechnungen

	1	2	3	4	5	6	7	8	9
1	4.57								
2	0.10	12.56							
3	0.13	0.13	7.34						
4	0.13	0.12	0.23	7.34					
5	0.03	-0.01	0.01	0.01	5.63				
6	0.05	0.01	0.01	-0.01	0.04	5.63			
7	0.05	0.01	-0.01	0.01	0.04	0.04	5.63		
8	0.13	-0.22	0.21	0.21	-0.07	0.02	0.02	1.43	
9	-0.12	-0.01	0.18	0.18	0.01	0.01	0.01	0.12	1.48
10	0.00	0.00	-0.24	0.24	0.00	0.03	-0.03	0.00	0.00
11	0.10	-0.11	-0.14	-0.14	0.02	-0.02	-0.02	-0.11	-0.38
12	0.00	0.00	0.21	-0.21	0.00	-0.02	0.02	0.00	0.00
13	-0.33	-0.03	-0.04	-0.04	0.07	0.06	0.06	-0.01	0.02
14	-0.01	0.00	-0.01	-0.01	-0.14	0.07	0.07	0.00	-0.02
15	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.13	-0.13	0.00	0.00
16	0.01	0.04	-0.03	-0.03	0.16	-0.09	-0.09	-0.22	0.06
17	0.00	0.00	0.06	-0.06	0.00	-0.16	0.16	0.00	0.00
18	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01	-0.01	0.00	0.00

1 P -C
2 P = O
3 P - F_1
4 P - F_2
5 C - H_s
6 C - H_{as1}
7 C - H_{as2}
8 FPF+CPF_1+CPF_2-CPO-OPF_1-OPF_2
9 2FPF-CPF_1-CPF_2
10 CPF_2-CPF_1
11 2CPO-OPF_1-OPF_2
12 OPF_1-OPF_2
13 $H_{as1}CH_{as2}$+H_sCH_{as1}+H_sCH_{as2}-H_sCP-$H_{as1}CP$-$H_{as2}CP$

	10	11	12	13	14	15	16	17	18
1									
2									
3									
4									
5									
6									
7									
8									
9									
10	1.24								
11	0.00	1.20							
12	-.35	0.00	1.48						
13	0.00	-.02	0.00	0.71					
14	0.00	-.02	0.00	0.00	0.67				
15	0.03	0.00	0.03	0.00	0.00	0.69			
16	0.00	0.14	0.00	0.00	0.01	0.00	0.70		
17	-.30	0.00	0.08	0.00	0.00	-.01	0.00	0.71	
18	-.01	0.00	0.05	0.00	0.00	0.04	0.00	-.02	0.07

14 $2H_{as1}CH_{as2}-H_sCH_{as1}-H_sCH_{as2}$
15 $H_sCH_{as1}-H_sCH_{as2}$
16 $2H_sCP-H_sCH_{as2}$
17 $H_{as2}CP-H_{as1}CP$
18 $OPCH_s$

Tabelle 7: Angepasstes Kraftfeld

	1	2	3	4	5	6	7	8	9
1	3.854								
2	0.08	10.242							
3	0.11	0.10	5.65						
4	0.11	0.10	0.19	5.650					
5	0.02	0.00	0.00	0.00	4.958				
6	0.04	0.00	0.00	0.00	0.03	4.958			
7	0.04	0.00	0.00	0.00	0.03	0.03	4.958		
8	-.11	-.18	0.17	0.17	-.06	0.00	0.00	1.212	
9	-.10	0.00	0.15	0.15	0.00	0.00	0.00	0.10	1.369
10	0.00	0.00	-.20	0.20	0.00	0.02	-.02	0.00	0.00
11	0.08	-.09	-.11	-.11	0.00	0.00	0.00	0.09	-.31
12	0.00	0.00	0.17	-.17	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
13	-.27	-.02	-.03	-.03	0.06	0.05	0.05	0.00	0.00
14	0.00	0.00	0.00	0.00	-.11	0.06	0.06	0.00	0.00
15	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.11	-.11	0.00	0.00
16	0.00	0.03	-.02	-.02	0.13	-.07	-.07	-.18	0.05
17	0.00	0.00	0.05	-.05	0.00	-.13	0.13	0.00	0.00
18	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00

	10	11	12	13	14	15	16	17	18
1									
2									
3									
4									
5									
6									
7									
8									
9									
10	0.997								
11	0.00	1.060							
12	-.29	0.00	0.777						
13	0.00	0.00	0.00	0.597					
14	0.00	0.00	0.00	0.00	0.478				
15	0.02	0.00	0.02	0.00	0.00	0.510			
16	0.00	0.11	0.00	0.00	0.00	0.00	0.447		
17	-.25	0.00	0.07	0.00	0.00	0.00	0.00	0.480	
18	0.00	0.00	0.06	0.00	0.00	0.05	0.00	0.00	0.223

2.3) Schwingungsamplituden

Obwohl die Möglichkeit besteht, Schwingungsamplizuden auch bei der Auswertung der Elektronenbeugung selbst zu erhalten, wurden die Startwerte bzw. die für die Korrektur $r_a - r_\alpha^o$ notwendigen Daten (s. Kap. 5) unabhängig davon ermittelt, da ein angepaßtes Kraftfeld und eine Struktur bereits vorhanden waren. Man geht von einem mittleren quadratischen Erwartungswert der Normalkoordinaten[28]) aus, der über die Boltzmann-Statistik gebildet wird:

$$\langle q_i^2 \rangle = \frac{\sum \hbar/2\pi\nu_i \; (v_i+1/2) \; \exp(-h\nu_i(v_i+1/2)/kT)}{\sum \exp(-h\nu_i(v_i+1/2)/kT)} \qquad (2.11)$$

Nach einer mathematischen Umformung erhält man:

$$\langle q_i^2 \rangle = \frac{\hbar}{2\pi\nu_i} \coth (h\nu_i/2kT) \qquad (2.12)$$

Zur Auswertung der Beugungsaufnahme und zur Korrektur der geometrischen Parameter werden sowohl die Auslenkungen parallel zum Abstand $\langle \Delta z \rangle$ wie auch senkrecht dazu $\langle \Delta x^2 \rangle + \langle \Delta y^2 \rangle$ benötigt. Den Zusammenhang zwischen den kartesischen Koordinaten x_i und den Normalkoordinaten q_k liefert die Formel:

$$x_i = \sum_k L_{ik} \, q_k \qquad (2.13)$$

So erhält man die Schwingungsamplituden[29]) wie folgt:

$$\text{parallel: } l^2 = \langle \Delta z^2 \rangle = \sum_{kij} \frac{\partial r}{\partial x_i} \frac{\partial r}{\partial x_j} L_{ik} \, L_{jk} \langle q_k^2 \rangle \qquad (2.14)$$

$$\text{senkrecht: } K = \frac{\langle \Delta x^2 \rangle + \langle \Delta y^2 \rangle}{2r} = \frac{1}{2} \sum_{kij} \frac{\partial^2 r}{\partial x_i \partial x_j} L_{ik} \, L_{jk} \langle q_k^2 \rangle \qquad (2.15)$$

Diese Werte konnten dem Programm TAUZET[30]) entnommen werden. Es wurde für 0 Kelvin und 293 Kelvin, der Temperatur

des Elektronenbeugungsexperimentes berechnet. Verwendet wurde das mit zwei Skalierungsfaktoren angepaßte Kraftfeld und die ab initio-Geometrie zur Berechnung der Ausgangsdaten für die Auswertung der Beugung, bzw. die Struktur, die als Ergebnis der Elektronenbeugung erhalten wurde, für die Korrektur der r_a-Werte.

3.1) Theorie der Mikrowellenspektroskopie

Der Hamiltonoperator für einen starren asymmetrischen Rotator, für dessen Trägheitsmoment gilt: $I_a \neq I_b \neq Ic$, kann wie folgt beschrieben werden[31]):

$$\hat{H} = AP_a^2 + BP_b^2 + CP_c^2 \qquad (3.1)$$

P_a, P_b, P_c ... Drehimpulsoperatoren

$A = \frac{h}{8\pi^2 I_a}$ ... Rotationskonstante (entsprechendes gilt für B und C)

Für die Rotationsenergie ergibt sich daraus:

$$E_r = \frac{1}{2}(A + C)\, J\,(J + 1) + \frac{1}{2}(A - C)\, E_{J\tau}(\kappa) \qquad (3.2)$$

wobei: $\kappa = 2B - A - C\ /A - C$

und: $\tau = K_{-1} - K_1$

Bringt man nun das Molekül, das ein permanentes Dipolmoment besitzt in ein homogenes elektrisches Feld, so verursacht dieses eine Vorzugsrichtung im Raum. Die Energie des rotierenden Moleküls wird dadurch von der Stellung des Drehimpulses zur Feldrichtung abhängig und die (2J+1)-fache Entartung aufgehoben und die Absorptionslinien spalten gemäß der magnetischen Quantenzahl M_J auf. Die Enerieniveaus der asymmetrischen Kreiselmoleküle können als Ergebnis einer Störungsrechnung[32]) erhalten werden. Nach Golden und Wilson[33]) wird die Starkenergie berechnet nach:

$$E_s = \frac{\mu_g^2 E^2}{A+C}\left[A_{J\tau}(\kappa,\alpha) + M_J^2\ B_{J\tau}(\kappa,\alpha) \right] \qquad (3.3)$$

mit $\alpha = A-C/A+C$

$A_J\ (\kappa,\alpha)$ und $B_J\ (\kappa,\alpha)$ sind die niveauspezifischen reduzier-

ten Starkkoeffizienten. Außer diesem quadratischen Stark-effekt kann bei Entartung oder nahezu Entartung der Energieniveaus ein linearer Feldanteil auftreten. Da die Linienverschiebung im Starkfeld von der Komponente des elektrischen Dipolmoments abhängt, die für den Übergang verantwortlich ist, kann aus der Mikrowellenspektroskopie sowohl die Dipolmomentkomponente wie auch die Größe des Dipolmoments[34]) bestimmt werden. Die nachfolgende Tabelle 8 zeigt den Zusammenhang zwischen den einzelnen Dipolmomentkomponenten und der Änderung der Pseudoquantenzahl τ:

Tabelle 8: Auswahlregeln

	ΔK_{-1}	ΔK_1
$\mu_a \neq 0$ (entlang der Achse mit dem kleinsten Trägheitsmoment I_a)	0, ± 2, ...	± 1, ± 3, ...
$\mu_b \neq 0$ (entlang der Achse mit dem mittleren Trägheitsmoment I_b)	± 1, ± 3, ...	± 1, ± 3, ...
$\mu_c \neq 0$ (entlang der Achse mit dem größten Trägheitsmoment I_c)	± 1, ± 3, ...	0, ± 2, ...

3.2) Experimenteller Teil zur Mikrowellenspektroskopie

Es wurde ein übliches Mikrowellen-Starkspektrometer[35]) verwendet mit dem Septum parallel zur breiten Seite der Zelle, um somit Übergänge der Auswahlregel $\Delta M = 0, \pm 2, \ldots$ zu erhalten. Zur Erhöhung der Empfindlichkeit wurde eine Tunneldiode benutzt. Die Zelle wurde während der Messung auf $-40^{\circ}C$ bis $-50^{\circ}C$ gekühlt.
Da auf Grund der ab initio-Rechnung eine b-Dipolmomentkomponente erwartet werden konnte, wurden sowohl Übergänge gemessen, die auf eine μ_b-Komponente wie auch einige, die auf eine μ_a-Komponente zurückzuführen sind. Alle in Tabelle 9 verzeichneten Übergänge, außer den 0 - 1 Linien, wurden gemessen bevor ein Preprint Durigs[36]) erschien, in dem ein Teil der Linien ebenfalls enthalten waren. Darin bzw. in dem Artikel[18]) wurde, wie bereits erwähnt, die vorher publizierte Struktur[3]) teilweise widerrufen und die ab initio Struktur[17]) weitgehend bestätigt. So wurde auch statt der zuerst postulierten μ_c-Dipolmomentkomponente das μ_b bestätigt, das sich aus der Struktur der ab initio-Rechnung ergeben hatte. Dieser erste Artikel Durigs[3]) zeigte sehr signifikante Unterschiede zu den Ergebnissen aus der ab initio-Rechnung, die nicht auf die Differenzen zwischen r_e- und r_o-Struktur zurückzuführen waren. Diese Unterschiede hätten aber auf die Rotationskonstanten einen nicht unerheblichen Einfluß haben können. Deshalb wurden nach Beendigung der theoretischen Strukturermittlung fast alle der bereits bekannten Linien nachgemessen. Weiterhin wurden natürlich dann die Linien gesucht, die auf Grund einer μ_b-Dipolmomentkomponente erhalten werden. Die ab initio-Geometrie wurde zur überschlagsweisen Berechnung der Rotationskonstanten benutzt, zur Vorausrechnung der Linien mit Hilfe des Programmes ASROT[37]) wurden die Rotationskonstanten aus der ersten Veröffentlichung[3]) verwendet, während die berechneten Vergleichswerte in Tabelle 9 mit den neueren Daten[18]) berechnet wurden. Die Übersicht

Tabelle 9: Gemessene und berechnete Übergänge

$J_{K_-K_+} J'_{K'_-K'_+}$	$\nu_{gem.}$ [a]	$\nu_{gem.}$ [b]	$\nu_{ber.}$	Dipolm.
$0_{00} - 1_{01}$	-	8397.85	8397.76	A
$0_{00} - 1_{11}$	-	8621.88	8621.81	B
$1_{01} - 2_{20}$	-	18034.27	18035.20	A
$2_{12} - 3_{03}$	24889.40*	-	24889.21	B
$2_{12} - 3_{13}$	24946.34	24946.35	24946.23	A
$2_{02} - 3_{03}$	25018.87	25018.98	25018.85	A
$2_{02} - 3_{13}$	25075.83*	-	25075.88	B
$2_{21} - 3_{22}$	25193.03	25193.41	25193.28	A
$2_{20} - 3_{21}$	25367.40	25367.75	25367.71	A
$2_{11} - 3_{12}$	25372.02	25372.00	25371.85	A
$2_{11} - 3_{22}$	25864.43*	-	25865.43	B
$2_{20} - 3_{31}$	26655.23*	-	26654.98	B
$2_{21} - 3_{30}$	26719.15*	-	26718.80	B
$3_{13} - 4_{04}$	-	33202.09	33201.99	B
$3_{13} - 4_{14}$	33222.76	33222.77	33222.72	A
$3_{22} - 4_{13}$	-	33246.73	33246.37	B
$3_{03} - 4_{04}$	33259.00	33259.00	33259.01	A
$3_{03} - 4_{14}$	-	33279.75	33279.74	B
$3_{22} - 4_{23}$	33549.72	33549.73	33549.68	A
$3_{31} - 4_{32}$	33667.76	33667.57	33667.44	A
$3_{30} - 4_{31}$	33733.77	33734.08	33734.04	A
$3_{12} - 4_{13}$	33739.86	33739.93	33739.95	A
$3_{21} - 4_{22}$	33879.92	33879.33	33879.31	A
$3_{12} - 4_{23}$	34042.95*	34042.95	34043.27	B
$3_{21} - 4_{32}$	34955.34*	34954.14	34954.72	B
$3_{22} - 4_{31}$	35258.95*	35259.15	35259.56	B
		35517.63		
$3_{03} - 4_{22}$	-	35519.07 Sch.	35519.40	A
$3_{12} - 4_{31}$	-	35752.30	35753.15	A

Alle Frequenzen sind in MHz angegeben.
[a]) Ref. [3]) bzw. [18]); * kennzeichnet die neuere Lit.[18])
[b]) diese Arbeit

gibt Tabelle 10. Um nun die Genauigkeit der Rotationskonstanten zu überprüfen, wurden die $0_{00} - 1_{01}$ (μ_a) und $0_{00} - 1_{11}$ (μ_b) Übergänge gemessen, da bei den Energieniveaudifferenzen für diese Linien jeweils nur zwei Rotationskonstanten beteiligt sind und somit eine Abweichung besser erkennbar ist. Es wurde auch auf Grund des Verhaltens der Starkkomponenten bei verschieden starkem Feld ausgeschlossen, daß es sich um höhere Q-Übergänge handeln könnte. Die Starkkomponenten wurden mit dem Programm STARK[38]) vorausberechnet. Eine Linie, die auf einen $0_{00} - 1_{10}$ (μ_c) Übergang zurückzuführen wäre, wurde in dem erwarteten Bereich $\pm$50 MHz nicht gefunden. Da das Molekül aber die bereits beschriebene Spiegelebene besitzt, war dies auch nicht erstaunlich.

Da von Methylphosphonsäuredifluorid nur die Elemente Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff Isotope besitzen, Fluor und Phosphor dagegen nicht, wurde auf eine Strukturbestimmung nach Kraitchman verzichtet. Es wurde eine Methode gewählt, bei der genügend geometrische Parameter unabhängig voneinander bestimmt werden können, nämlich

Tabelle 10: Vergleich der Rotationskonstanten u. Dipolmomente

	ab initio	Literatur[3])	Literatur[18])
Rot.konst.			
A	4574	4495.52(4)	4495.91(4)
B	4314	4271.84(3)	4271.86(3)
C	4192	4125.93(3)	4125.90(3)
Dipolm.			
μ_a	4.08	3.4(2)	3.50(25)
μ_b	0.68	0.0	1.15(7)
μ_c	0.0	0.4(5)	0.0

Die Rotationskonstanten sind in MHz angegeben, die Dipolmomentkomponenten in Debye.

die Elektronenbeugung. Ebenso kann ein Vergleich der Ergebnisse mit denen aus der Mikrowellenspektroskopie angestellt werden. Diese sogenannte r_{av}-Struktur wurde anschliessend an die Auswertung der Elektronenbeugungsuntersuchung versucht zu erhalten.

4.1) Theorie der Elektronenbeugung[39,40])

Bei der Elektronenbeugungsaufnahme hat man einen monochromatischen parallelen Elektronenstrahl ($p_z = \frac{h}{\lambda}$), der auf ein ruhendes Teilchen trifft. Die entstehende Intensitätsverteilung läßt sich am besten mit dem Wirkungsquerschnitt[41]) beschreiben:

$$\sigma(\vartheta) = \frac{I(r,\vartheta)}{I} = \psi^*(r,\vartheta)\psi(r,\vartheta) \sim \frac{1}{R^2} |f(\vartheta)|^2 \qquad (4.1)$$

Man nimmt vorerst die Näherung einer rein elastischen Streuung und die Wellenfunktion als Summe einer planaren und einer Welle, die kugelsymmetrisch zum Streuzentrum ist, an. Die Streuamplitude $f(\vartheta)$ kann erhalten werden, wenn die zeitunabhängige Schrödingergleichung, z.B. nach der Partialwellenmethode[42]) gelöst wird, d. h. die Schrödingergleichung wird in einen r- und einen ϑ-abhängigen Teil aufgeteilt und getrennt gelöst. Man erhält:

$$f(\vartheta) = \frac{1}{2ik} \sum_l (2l + 1) \exp(2i\delta_l - 1) P_l \cos(\vartheta) \qquad (4.2)$$

l ... Quantenzahl
P_l... Legendre Polynom
δ_l... reelle Phasenverschiebung
allgemein wird verwendet[43])
$f(\vartheta) = |f(\vartheta)| \exp(i\eta(\vartheta))$
$\eta(\vartheta)$ ... Phase der Streuamplitude

Für V(r) wird ein kugelsymmetrisches Potential des streuenden Teilchens angenommen. Es setzt sich additiv zusammen aus einem anziehenden Coulomb-Potential und der abstossenden Wechselwirkung der Elektronenhülle mit dem Elektronenstrahl.
Will man nun die Intensitätsverteilung I_{tot} erhalten, so summiert man über die Kugelwellen, die von den einzelnen Atomen ausgehen. Die Streuphasen und die Streuamplituden

werden für jede Atomsorte jeweils gleich angenommen, unabhängig von der Art der Bindung. Nach der Literatur[44,45]) sind die entstehenden Fehler zu vernachlässigen. Eine weitere Annahme ist, daß die Moleküle unabhängig voneinander streuen, so daß die gesamte Streuintensität proportional der von einem Molekül gestreuten Intensität ist. Es wird über jede beliebige Orientierung zum einfallenden Elektronenstrahl integriert. Berücksichtigt man die Schwingungen eines Moleküls als harmonische Normalschwingung oder einer Überlagerung einer solchen (genauer wäre die Annahme einer anharmonischen Schwingung[46,47])) und nähert für jedes Atompaar i-j den Abstand r_{ij} mit einer Gaußverteilung an, so erhält man:

$$I_{tot} = \frac{K}{R^2}\left\{\sum_{i=1}^{n} |f_i(s)|^2 + \frac{S_i(s)}{s^4} + \sum_{i}^{n}\sum_{j\neq i}^{n} |f_i(s)|\,|f_j(s)|\cos(\eta_i(s)-\eta_j(s))\,\frac{\sin(sr_{ij})}{sr_{ij}}\cdot \exp\frac{l_{ij}^2 s^2}{2}\right\} \qquad (4.3)$$

mit:

$s = \sin(\vartheta/2)\,\frac{4\pi}{\lambda}$

$|f_i(s)|$ ... Betrag der atomaren Streuamplitude des i-ten Atoms

$\eta_i(s)$ ... Phase der atomaren Streuamplitude des i-ten Atoms

n ... Anzahl der Atome im Molekül

R ... Abstand des Detektors vom Streuzentrum

r_{ij} ... Abstand zwischen den Atomen i und j

$S_i(s)$ ... inelastischer Streuquerschnitt für das i-te Atom

l_{ij} ... das mittlere Schwingungsamplitudenquadrat (mittlere quadratische Abweichung vom Gleichgewichtsabstand r_{ij}^e der Kerne i und j)

Die ersten zwei Summanden beinhalten die elastische und inelastische atomare Streuintensität $I_{at}(s)$, während der letzte Term die Interferenz der Elektronenwelle beschreibt, die durch die Streuung an den verschiedenen Atomen entstanden ist. Er liefert somit die Information über die innermolekularen Atomabstände. Man erhält hiermit den r_a-Abstand. Unter Verwendung der Schwingungsamplituden kann daraus der r_g- (thermisches Mittel), wie bei Kenntnis des Asymmetrieparameters a auch der r_e-Abstand (Gleichgewichtsabstand) berechnet werden:

$$r_g = r_a + \frac{l^2}{r} = r_e + \frac{3al^2}{2} \qquad (4.4)$$

Um die Fourier-Transformation durchführen zu können, wird die modifizierte molekulare Intensitätsfunktion gebildet:

$$s\cdot M(s)_{theo} = s\,\frac{I_{tot} - I_{at}}{I_{at}} = s\,\frac{I_{mol}}{I_{at}} \qquad (4.5)$$

$$= \frac{\sum_i \sum_{i\neq j} |f_i(s)||f_j(s)| \cos(\eta_i(s)-\eta_j(s))\,\frac{\sin sr}{sr}\,\exp\left[\frac{-l_{ij}^2 s^2}{2}\right]}{\sum_i |f_i(s)|^2 + \frac{S_i(s)}{s^4}}$$

Man erhält eine um Null oszillierende Kurve. Um diese mit den experimentellen Daten vergleichen zu können, wird aus der experimentellen, die sich aus I_{mol} und I_{unt} zusammensetzt, $s\cdot M(s)_{exp}$ errechnet. Der Untergrund (I_{unt}) setzt sich aus atomarer Streuung und Gerätestreuung zusammen. Er wird graphisch bestimmt. Außerdem wird die experimentelle $I_{tot}(s)$ bei der Auswertung mit dem Faktor g(s) multipliziert. Dieser setzt sich aus der Sektorfunktion und einer empirisch ermittelten Funktion Y(s) zusammen. Der Sektor rotiert über der Photoplatte, da diese die sehr unterschiedlichen Belichtungsstärken nicht registrieren könnte. Seine Funktion wird mit Argon bestimmt. Man erhält nun die experimentelle modifizierte molekulare Intensitäts-

funktion:

$$s \cdot M(s)_{exp} = \frac{g(s)\, I_{tot} - g(s)\, I_{unt}}{g(s)\, I_{unt}} \cdot s \qquad (4.6)$$

dies ergibt:

$$s \cdot M(s)_{exp} = \frac{I_{mol}^{exp}(s)}{I_{unt}^{exp}(s)} \cdot s$$

Führt man mit der modifizierten molekularen Intensitätsfunktion $s \cdot M(s)$ eine Fouriertransformation durch, so erhält man die Radialverteilungsfunktion[48]):

$$f(r) = \int_0^\infty s \cdot M(s) \sin(sr)\, ds \qquad (4.7)$$

Da der Bereich von 0 bis s_{min} vom Experiment nicht abgedeckt wird, wird dafür die theoretische Funktion eingesetzt. Zusätzlich wird eine Dämpfung verwendet: $\exp(-\gamma^2 s^2) = 0.1$, um den mit dem Experiment ebenfalls nicht erfaßbaren Bereich größer als s_{max} möglichst vernahlässigbar zu halten. Wird die erste Bornsche Näherung[49]) angewandt, so erhält man:

$$f(r) = \sum_{i \neq j} \sum_{k} \frac{z_i z_j}{z_k^2} \frac{P_{ij}(r)}{r_{ij}} \qquad (4.8)$$

$f(r)$ ist somit eine Summe der Gaußverteilungen für jeden Abstand r_{ij}, gewichtet mit dem Produkt der Kernladungszahlen der jeweiligen Atome und dem entsprechenden Abstand. Die Gaußkurven werden durch die Verwendung eines harmonischen Potentials für die Schwingung statt eines Morsepotentials leicht verzerrt und durch die Dämpfung verbreitert.

Die Radialverteilungsfunktion lautet also:

$$f_{exp}(r) = \int_{0}^{s_{min}} s \cdot M_{theo}(s) \exp(-\gamma^2 s^2) \sin(sr)\, ds + \int_{s_{min}}^{s_{max}} s \cdot M_{exp}(s) \exp(-\gamma^2 s^2) \sin(sr)\, ds \qquad (4.9)$$

4.2) Experimenteller Teil zur Elektronenbeugung

Die Elektronenbeugungsintensitäten wurden mit dem Gasdiffractometer KD-G2[50]) der Firma Balzers aufgenommen. Bei der Beugungsaufnahme betrug die Beschleunigungsspannung ungefähr 60kV. Es wurde jeweils bei den Abständen 250mm und 500mm gemessen. Eine Zusammenstellung der Daten findet sich in Tabelle 11. Es wurden Kodak Electron Image Plates verwendet und der entsprechende Kodak D-11-Entwickler.

Drei Beugungen wurden mit dem Difluorid der Methylphosphonsäure durchgeführt. Bei der ersten (von anderer Quelle als die zwei nächsten) wurde eine Substanz verwendet, bei der sich herausstellte, daß eine Auswertung nicht möglich war, da sie mehr als 15% Verunreinigung enthielt. Die zweite und dritte Messung konnte mit der hochreinen Substanz von R. Schmutzler durchgeführt werden. Es wurden jedesmal IR-spektroskopische Reinheitskontrollen durchgeführt. Alle

Tabelle 11: Experimentelle Daten zur Elektronenbeugung

	Abstand	Plattennummer	Belicht.-Zeit	Wehnelt = 3.1V
Probe	500mm	PF3	15 sec	$T_{Düse}$ = 20°C
		PF5	20 "	T_{Probe} = 9°C
ZnO		PF6	10 "	P_{Probe} = 4×10^{-5} Torr
Probe	250mm	PF8	30 "	$T_{Düse}$ = 20°C
		PF9	40 "	T_{Probe} = 10°C
ZnO		PF13	20 "	P_{Probe} = 4.5×10^{-5} Torr
Probe	500mm	J17	10 "	$T_{Düse}$ = 20°C
		J18	12 "	T_{Probe} = 10°C
ZnO		J20	8 "	P_{probe} = 2×10^{-5} Torr
Probe	250mm	J32	25 "	$T_{Düse}$ = 20°C
		J33	35 "	T_{Probe} = 15°C
ZnO		J36	20 "	P_{Probe} = 2×10^{-5} Torr

ausgewählten acht Platten konnten für die Schlußrechnungen zur genaueren Bestimmung zusammen ausgewertet werden. Zuerst wurden die Transmissionen in T in Abhängigkeit des Abstands zum Zentrum der rotierenden Platte ermittelt. Dabei wird in einer Schrittweite von 100μ ein ausgewählter Bereich von etwa 120° photometriert und darüber integriert. Nach folgenden Zusammenhängen werden die Intensitäten berechnet (Programm INTSEC[51])):

$$S(r_i) = \log \frac{T_1 - T_0}{T(r_i) - T_0} \qquad (4.10)$$

und dann:

$$I(r_i) = S(r_i) + a \cdot S^2(r_i) \qquad (4.11)$$

T_0 ... Dunkelstrom des Photometers
T_1 ... Transmission bei unbelichteter Platte
S ... Schwärzung

Die Proportionalitätskonstante a hat bei den von uns verwendeten Platten den Wert 0.05[52]). Diese Intensitätswerte werden noch mit dem Faktor g(s) multipliziert. Es werden die Mittelpunkte der Platten bestimmt und Unstetigkeitsstellen beseitigt.

Mit Hilfe der Wellenlänge wird von der r_i- auf die s-Skala umgerechnet. Durch Interpolation erhält man die Gesamtintensität in Schrittweiten von $0.2 Å^{-1}$. Die Wellenlänge wird für jeden Abstand durch eine Eichbeugung mit ZnO bestimmt. Es werden einige ausgewählte Ringe mit einem Mikrofadenkreuzokular vermessen und mit Hilfe der bekannten Millerindizes und Gitterkonstanten[53]) der Mittelwert der jeweiligen Wellenlänge bestimmt (siehe Tab. 12).

Ein erster Untergrund wurde auf einem graphischen Tablett im Programm INSTAN[54]) eingegeben. Die damit nach Gleichung (4.6) berechneten Intensitäten werden als Ausgangsdaten im nächsten Programm EB[55]) verwendet.

Tabelle 12: Wellenlängen

Plattennummer	Wellenlänge	Standardabweichung
PF6	0.048684±0.000003	0.000074
PF13	0.048721±0.000006	0.000123
J20	0.048704±0.000008	0.000163
J36	0.048634±0.000007	0.000149

Dieses gliedert sich in drei Teile: im Teil Radial wird die modifizierte molekulare Intensitätsfunktion s·M(s), die Radialverteilungsfunktion und ein verbesserter Untergrund berechnet. Im Teil Modell kann die Radialverteilungsfunktion für theoretische Modelle berechnet werden. Im Programmteil Struct werden mit Hilfe eines Least-Square-Verfahrens die freigegebenen geometrischen Parameter und Schwingungsamplituden variiert und die theoretische der experimentellen s·M(s) angepaßt. Die theoretische Struktur muß jeweils mit einem Unterprogramm C00 eingegeben werden. Es beinhaltet die Berechnung der kartesischen Koordinaten aus den ausgewählten geometrischen Parametern. Für die Auswertung wird jeweils eine Platte des 500mm-Abstandes mit der eines 250mm-Abstands zusammengefaßt. Damit wird eine Normierung nötig:

$$R_{500} = \frac{\sum_{s_{min}^{500}}^{s_{max}^{500}} \left| M_i^{theo}(s) \right|}{\sum_{s_{min}^{500}}^{s_{max}^{500}} \left| M_i^{exp}(s) \right|} \qquad R_{250} = \frac{\sum_{s_{min}^{250}}^{s_{max}^{250}} \left| M_i^{theo}(s) \right|}{\sum_{s_{min}^{250}}^{s_{max}^{250}} \left| M_i^{exp}(s) \right|} \qquad (4.12)$$

Diese Faktoren werden multiplikativ für die s·M(s)-Funktion des jeweiligen Abstands verwendet. Im Überlappungsbereich der beiden Platten wird über beide s·M(s) gemittelt. Der Bereich zwischen 0 und s_{min}^{500} wird durch die theoretische s·M(s) ergänzt.

Nach Gleichung (4.8) wird aus der modifizierten molekularen Intensitätsfunktion in Schrittweiten von 0.04Å die Radialverteilungsfunktion berechnet. Der Dämpfungsfaktor wurde aus der Beziehung $\exp(-\gamma^2 s^2_{max}) = 0.1$ bestimmt. Die Streuphasen und Streuamplituden von Haase[56]) wurden verwendet. Der inelastische Streufaktor $S_i(s)$ wird nach Bewilogua[57]) berechnet.

Weicht die experimentelle Radialverteilungsfunktion von der theoretischen in den Bereichen ab, in denen keine Abstände auftreten, so werden diese Abweichungen zur Verbesserung des Untergrundes verwendet, der dann von Hand jeweils noch geglättet wird. Dabei wurden die Differenzen zwischen experimenteller und theoretischer Radialverteilungsfunktion rücktransformiert und somit ein verbesserter Untergrund erhalten. Diese Untergrundverbesserung muß mehrmals durchgeführt werden, da die Rücktransformation wegen der endlichen Integrationsgrenzen keine exakte Fourier-Transformation darstellt.

Nachdem der Untergrund als eine annähernd glatte Kurve

Tabelle 13: Ergebnisse der acht Platten

geometr. Parameter r_a		Schwingungsampl. l^2	
P - C	1.761 ±0.004	P - C	0.0025
P = O	1.437 ±0.002	P = O	0.0011
P - F	1.539 ±0.001	P - F	0.0014
C - H	1.077 ±0.012	C - H	0.0061
OPC	118.4 ±0.5	P - H	0.0132
FPC	103.9 ±0.3	C - F	0.0062
FPF	99.5 ±0.5	C - O	0.0053
HCP	108.6 ±2.5	H - H	0.0042
		F - F	0.0043
		F - O	0.0041
R_{500}	4.02	X - H(g)	0.0310
R_{250}	7.27	X - H(t)	0.0110

Abstände in Å, Winkel in Grad, Fehlerangabe = 3σ

dargestellt werden konnte, war es möglich, die Verfeinerung der Struktur zu beginnen. Die Geometrie des Moleküls, die sich aus der ab initio-Berechnung ergeben hatte, war von genügender Genauigkeit, um nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate die $s \cdot M^{theo}(s)$ an die $s \cdot M^{exp}(s)$ anzupassen. Dies wird im Programmteil Struct durchgeführt. Da im Anfangsbereich ($s < 5 Å^{-1}$) Unsicherheiten in der Bestimmung des Untergrundes auftreten und die Intensität bei großem s sehr schwach wird, hat es sich als sinnvoll erwiesen, eine Gewichtung W(s) für die Funktion $s \cdot M(s)$ einzuführen. Für den mittleren Bereich ist sie 1 und fällt exponentiell für die Anfangs- und Endbereiche der Platten auf 0.25 ab.
Sowohl die Meßwerte der zweiten und dritten Beugungsaufnahmen getrennt wie auch die anschließende Zusammenfassung aller 8 Platten lieferten mit den ab initio-Ergebnissen eine gute Übereinstimmung, wenn man die unterschiedlichen Strukturen (r_e bzw. r_a) berücksichtigt. Die Werte sind in Tabelle 13 zusammengefaßt. Die Werte der theoretischen und experimentellen modifizierten molekularen Intensitätsfunktion sind in Tabelle 14 aufgeführt. Die graphische Darstellung dazu zeigt Abbildung 2. Die resultierende Radialverteilungsfunktion ist auf Abbildung 3 zu sehen.

Tabelle 14: Theoretische und experimentelle modifizierte molekulare Intensitätsfunktion

s·5	exp.	theo.	s·5	exp.	theo.	s·5	exp.	theo.
7	.722	.734	35	-1.204	-1.176	63	.144	.122
8	.214	.212	36	-1.076	-1.049	64	.360	.346
9	-.158	-.223	37	-.809	-.800	65	.533	.523
10	-.438	-.514	38	-.470	-.486	66	.644	.637
11	-.615	-.654	39	-.127	-.162	67	.685	.681
12	-.674	-.674	40	.171	.126	68	.641	.661

Tabelle 14 (Fortsetzung)

s·5	exp.	theo.	s·5	exp.	theo.	s·5	exp.	theo.
13	-.640	-.626	41	.390	.350	69	.574	.586
14	-.570	-.565	42	.512	.500	70	.451	.469
15	-.512	-.529	43	.574	.577	71	.310	.323
16	-.537	-.534	44	.591	.594	72	.144	.162
17	-.584	-.573	45	.555	.565	73	-.005	-.002
18	-.604	-.616	46	.485	.508	74	-.159	-.160
19	-.623	-.627	47	.410	.435	75	-.285	-.299
20	-.589	-.565	48	.351	.356	76	-.423	-.412
21	-.445	-.404	49	.280	.277	77	-.487	-.492
22	-.181	-.138	50	.199	.196	78	-.536	-.533
23	.156	.212	51	.114	.107	79	-.531	-.535
24	.536	.599	52	.012	.004	80	-.489	-.498
25	.913	.955	53	-.118	-.120	81	-.433	-.425
26	1.195	1.209	54	-.286	-.263	82	-.333	-.321
27	1.296	1.298	55	-.441	-.413	83	-.196	-.191
28	1.210	1.191	56	-.578	-.552	84	-.023	-.042
29	.898	.895	57	-.674	-.654	85	.100	.115
30	.473	.454	58	-.685	-.695	86	.298	.268
31	-.018	-.053	59	-.650	-.659	87	.402	.403
32	-.520	-.538	60	-.503	-.541	88	.530	.504
33	-.929	-.918	61	-.319	-.354	89	.596	.558
34	-1.161	-1.137	62	-.085	-.122	90	.591	.556
40	.120	.126	86	.268	.268	132	.152	.147
41	.329	.350	87	.413	.403	133	.060	.043
42	.490	.500	88	.519	.504	134	-.073	-.055
43	.593	.577	89	.583	.558	135	-.120	-.138
44	.603	.594	90	.587	.556	136	-.185	-.199
45	.568	.565	91	.512	.497	137	-.231	-.235
46	.509	.508	92	.412	.386	138	-.227	-.248
47	.444	.4[illegible]	93	.262	.236	139	-.224	-.238
48	.338	.356	94	.080	.064	140	-.202	-.208

Tabelle 14 (Fortsetzung)

s·5	exp.	theo.	s·5	exp.	theo.	s·5	exp.	theo.
49	.241	.277	95	-.116	-.109	141	-.108	-.164
50	.183	.196	96	-.257	-.264	142	-.088	-.108
51	.090	.107	97	-.373	-.386	143	-.034	-.045
52	.006	.004	98	-.417	-.464	144	.020	.020
53	-.096	-.120	99	-.463	-.492	145	.076	.084
54	-.227	-.263	100	-.462	-.472	146	.142	.141
55	-.383	-.413	101	-.383	-.408	147	.204	.186
56	-.534	-.552	102	-.313	-.311	148	.241	.212
57	-.652	-.654	103	-.234	-.190	149	.235	.217
58	-.715	-.695	104	-.080	-.058	150	.202	.199
59	-.687	-.659	105	.073	.073	151	.175	.156
60	-.557	-.541	106	.191	.193	152	.098	.095
61	-.367	-.354	107	.281	.293	153	.034	.021
62	-.113	-.122	108	.325	.366	154	-.043	-.057
63	.150	.122	109	.425	.407	155	-.199	-.128
64	.375	.346	110	.457	.411	156	-.153	-.184
65	.534	.523	111	.391	.380	157	-.168	-.216
66	.642	.637	112	.309	.313	158	-.168	-.220
67	.681	.681	113	.214	.216	159	-.184	-.197
68	.642	.661	114	.141	.095	160	-.114	-.148
69	.584	.586	115	-.049	-.038	161	-.051	-.082
70	.487	.469	116	-.203	-.171	162	-.030	-.008
71	.324	.323	117	-.295	-.290	163	.035	.066
72	.152	.162	118	-.409	-.380	164	.095	.128
73	.005	-.002	119	-.444	-.428	165	.156	.173
74	-.174	-.160	120	-.426	-.428	166	.144	.195
75	-.294	-.299	121	-.355	-.379	167	.196	.193
76	-.401	-.412	122	-.216	-.285	168	.168	.169
77	-.486	-.492	123	-.120	-.158	169	.124	.126
78	-.539	-.533	124	.016	-.015	170	.102	.072
79	-.549	-.535	125	.188	.125	171	.032	.013
80	-.491	-.498	126	.249	.244	172	-.054	-.010

Tabelle 14 (Fortsetzung)

s·5	exp.	theo.	s·5	exp.	theo.	s·5	exp.	theo.
81	-.457	-.425	127	.383	.329	173	-.129	-.093
82	-.354	-.321	128	.407	.371	174	-.146	-.131
83	-.218	-.191	129	.392	.367	175	-.192	-.153
84	-.068	-.042	130	.319	.322			
85	.095	.115	131	.240	.244			

Abbildung 2: Modifizierte molekulare Intensitätsfunktion

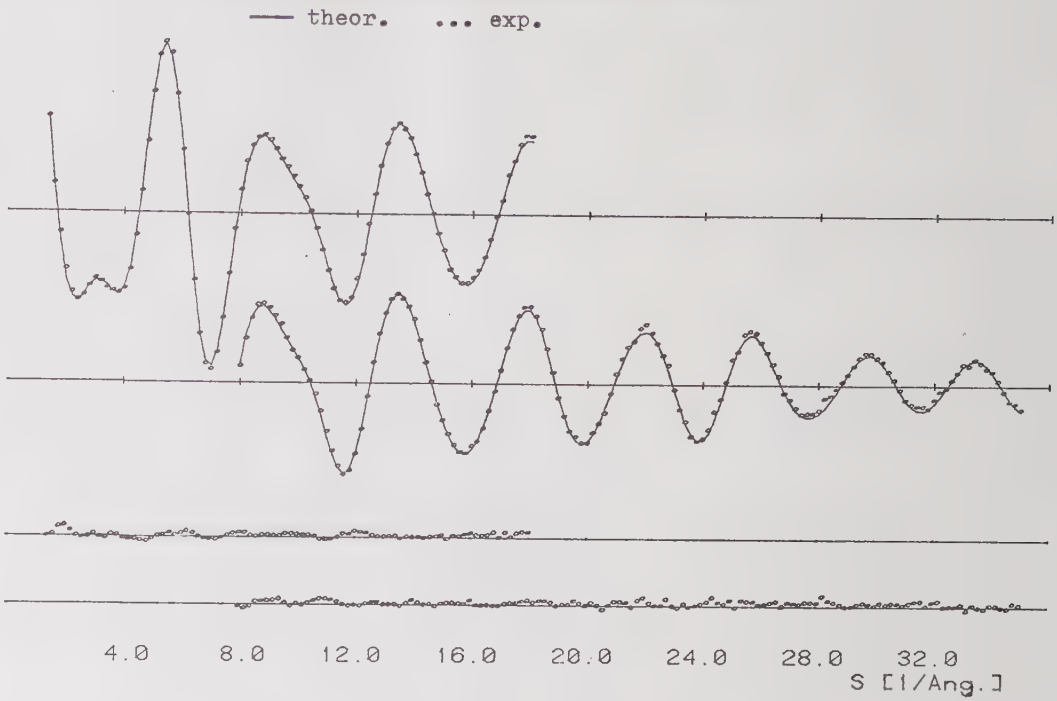
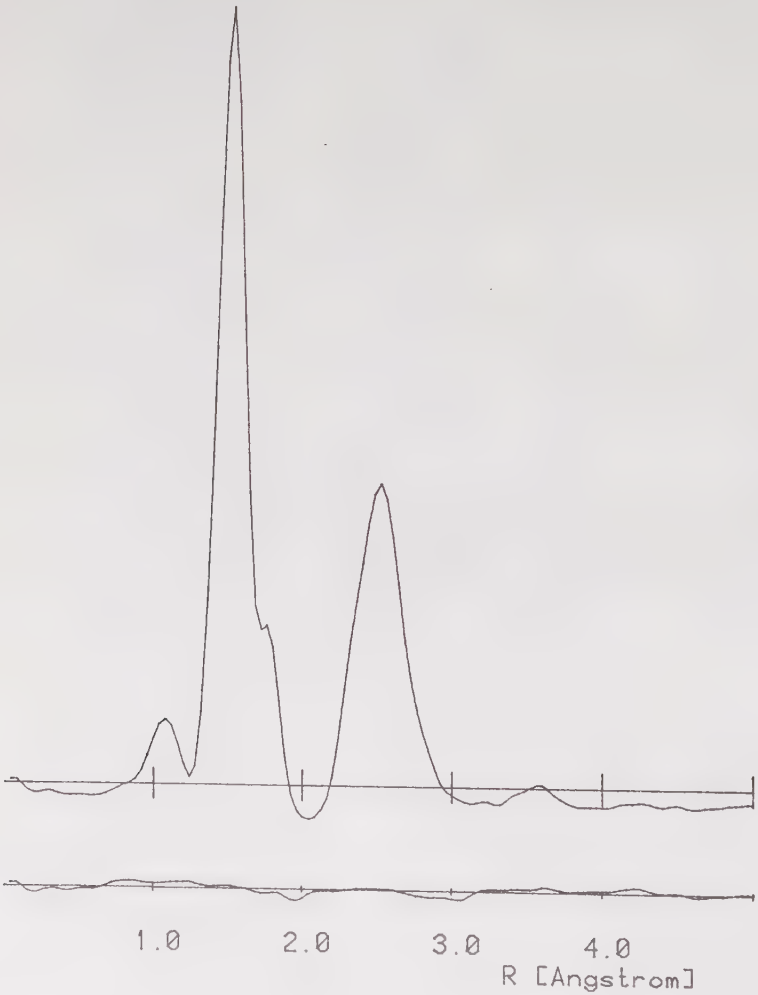


Abbildung 3: Radialverteilungsfunktion
experimentelle Kurve
und Differenzenkurve



5.1) Berechnung der r-average-Struktur

Hat man nun die Ergebnisse aus der Elektronenbeugung und der Mikrowellenspektroskopie, so ist ein direkter Vergleich natürlich nicht möglich, da man aus der Elektronenbeugung eine r_a bzw. eine r_g-Struktur erhält, aus den Mikrowellenuntersuchungen eine r_o-Geometrie. Die r_a-Struktur wird direkt aus dem Interferenzmuster der Elektronenbeugung gewonnen, während die r_g-Abstände wie bereits beschrieben (Gl. 4.4) den Schwerpunkten der Wahrscheinlichkeitsfunktion $P_{ij}(r)/r_{ij}$ entsprechen. Der Zusammenhang ist wie folgt:

$$r_g = r_a + l_T^2 / r_a \qquad (5.1)$$

Man erhält damit die thermischen Mittelwerte der Abstände bei der Temperatur des Elektronenbeugungsexperimentes. Man kann die Korrektur l_T^2 / r_a aus den Ergebnissen der EB berechnen, da die Schwingungsamplituden in der Beugungsaufnahme enthalten sind. Eine andere Möglichkeit, Schwingungsamplituden zu gewinnen, ist die Normalkoordinatenanalyse (s. Kap. 2.3). Nun entspricht die r_g- noch nicht der r_o-Struktur aus den Mikrowellenmessungen. Hierzu müssen die r_α^o-Abstände berechnet werden. r_α^T ist der mittlere Abstand zwischen zwei Atomen im thermischen Gleichgewicht bei der Temperatur T. Extrapoliert man auf die Temperatur 0 K, erhält man den r_α^o-Abstand. Dafür gilt:

$$r_a = r_\alpha^o + K^T - \frac{l_T^2}{r_a} + \langle \Delta z_T \rangle - \langle \Delta z_o \rangle \qquad (5.2)$$

wobei: $K^T = \dfrac{\Delta x^2 + \Delta y^2}{2r}$

Die Differenz $\langle \Delta z_T \rangle - \langle \Delta z_o \rangle$ kann angenähert werden[58,59] mit:

$$\langle \Delta z_T \rangle - \langle \Delta z_o \rangle = a_3 (\langle \Delta z_T^2 \rangle - \langle \Delta z_o^2 \rangle)$$

Hierzu wurde das Modell eines anharmonischen Oszillators verwendet. Die Werte für die Anharmonizitätskonstante für ungebundene Abstände wurde mit Null angenommen und für die gebundenen konnte er der Literatur[60]) entnommen werden. Die letzteren sind in der Größenordnung von 2Å^{-1}. Die Beträge von $\langle \Delta z_T^2 \rangle$ und $\langle \Delta z_o^2 \rangle$ können aus den Ergebnissen einer Normalkoordinatenanalyse berechnet werden.
Um den Vergleich mit den Rotationskonstanten, die sich aus den Mikrowellenspektren ergeben haben, durchzuführen, müssen diese noch auf die sogenannte r_z-Struktur korrigiert werden. Man erhält normalerweise die Trägheitsmomente für den Schwingungsgrundzustand, so daß ebenfalls noch eine harmonische Korrektur angebracht werden muß[61]):

$$I^z_{\alpha\beta} = I^v_\alpha - \sum_v (v_s + \frac{d_s}{2}) \varepsilon^{\alpha\beta}_s \qquad (5.3)$$

wobei v_s die Schwingungsquantenzahl ist und d_s die Entartung der entsprechenden Schwingung. $\varepsilon^{\alpha\beta}_s$ sind Funktionen, die sich aus der Struktur, den Atommassen und der potentiellen Energie des Moleküls berechnen lassen. Sie hängen von den Ausgangsträgheitsmomenten, den Normalfrequenzen und den Normalkoordinaten ab. Man erhält diese Korrektur somit ebenfalls aus den Resultaten der Normalkoordinatenanalyse. Der auf die r_z-Struktur umgerechnete Trägheitstensor muß diagonalisiert werden, bevor die Rotationskonstanten A_z, B_z und C_z daraus berechnet werden können.
Will man auf den Gleichgewichtszustand kommen, muß auch eine anharmonische Korrektur angebracht werden. Doch die Berechnung des anharmonischen Anteils der Schwingung ist in vielen Fällen noch nicht möglich. Dies ist auch der Grund, daß man als Resultat der ab initio-Rechnung eine r_e-Struktur erhält, aber noch keine Struktur, die mit Meßergebnissen direkt vergleichbar wäre.

5.2) r-average-Struktur von CH_3POF_2

Zur gemeinsammen Anpassung der auf eine Basis gebrachten Ergebnisse aus der Elektronenbeugung und der Mikrowellenspektroskopie konnte das Programm RAV[62]) benutzt werden. Die Korrektur der Rotationskonstanten wurde mit dem Program TAUZET[30]) berechnet und die Diagonalisierung mit dem Program MADJ[63]) durchgeführt. Die resultierenden Rotationskonstanten sind in Tabelle 15 aufgeführt. Um die Abstände aus der Elektronenbeugung auf die r_α^o-Struktur umzurechnen (Gl 5.2), wurden die Anharmonizitätskonstanten a_3 aus der Literatur[60]) verwendet und die Parameter K_T und l_T^2 bzw. l_0^2 ebenfalls dem Programm TAUZET[30]) entnommen (Korrekturwerte $r_a - r_\alpha^o$ s. Tabelle 15). Für die Anpassung wurden für die Schwingungsamplituden die

Tabelle 15: $\Delta r = r_a - r_\alpha^o \times 100000$

	P	C	O	H_s	H_{as}	H_{as}	F	F
P	0							
C	130	0						
O	170	50	0					
H_s	-30	600	530	0				
H_{as}	550	1630	260	13300	0			
H_{as}	550	1630	260	13300	1780			
F	110	110	3	-100	-250	700	0	
F	110	110	3	-100	700	-250	-30	0

Harmonisch korrigierte Rotationskonstanten

A = 4492.88 MHz
B = 4268.24 MHz
C = 4122.78 MHz

Werte aus der Tabelle 16 verwendet und konstant gehalten, da die Schwingungsamplituden und die entsprechenden Abstände eine zu starke Korrelation aufwiesen und die Schwingungsamplituden teilweise ungewöhnliche Werte annahmen. Wurde für einzelna Rotationskonstanten ein zu großer Fehler angenommen, wichen sie als Resultat bis zu 100 MHz von ihrem ursprünglichen Wert ab, während alle übrigen Parameter aus Elektronenbeugung und Mikrowellenspektroskopie in sehr gute Übereinstimmung kamen. Dieses Ergebnis erschien weniger sinnvoll als eine Anpassung, bei der zwar eine nicht so gute Anpassung der Elektronenbeugungsdaten in Kauf genommen wird, aber die Rotationskonstanten nur im 100 kHz-Bereich abweichen. Diese Ergebnis-

Tabelle 16: r_{av}-Struktur

geometrische Parameter		Schwingungsamplituden (konstant gehalten)	
P - C	1.779 ±0.007	P - C	0.0023
P = O	1.444 ±0.004	P = O	0.0013
P - F	1.540 ±0.002	P - F	0.0017
C - H	1.103 ±0.030	C - H	0.0061
OPC	116.9 ±1.3	P - H	0.0132
FPC	104.0 ±0.9	C - F	0.0062
FPF	99.6 ±0.2	C - O	0.0053
HCP	111.0	H - H	0.0157
		F - F	0.0044
Rotationskonstanten		F - O	0.0041
A	4493.78	X - H(g)	0.0309
B	4268.53	X - H(t)	0.0111
C	4123.06		

Summe der Fehlerquadrate: EB 0.435, MW 0.027
Abstände in Å, Winkel in Grad, Rotationsk. in MHz

se wurden in Tabelle 16 zusammengestellt.
Obwohl die r_a-Werte (s. Tab. 13) normalerweise größer als die r_α^o-Werte sind, ist eine Übereinstimmung unter Berücksichtigung der Fehlergrenzen vorhanden. Der P-C-Abstand fällt zwar etwas heraus, doch erreicht er nicht den Wert von 1.795 Å, der von Durig in seinem zweiten Artikel[18]) berichtet wird. Berücksichtigt man jedoch die Fehlergrenzen, so stimmen auch die Werte für diesen Parameter überein. Doch eine Schwierigkeit soll nicht unerwähnt bleiben. Das Molekül besitzt bei den verwendeten Rotationskonstanten[18]) einen Asymmetriefaktor von κ = -0.211, was gleichbedeutend ist mit einer sehr kugelähnlichen Gestalt, d.h. alle drei Rotationskonstanten haben Werte, die sich um weniger als 10% voneinander unterscheiden. Dies hat zur Folge, daß schon kleine Änderungen der geometrischen Parameter zum Vertauschen der Rotationsachsen führen können. So ist eine Vergrößerung oder Verkleinerung des P-C-Abstandes sehr stark mit der Größe der Rotationskonstanten A gekoppelt.

Zusammenfassung

Vergleicht man die Ergebnisse der ab inito-Rechnung mit den Werten, die aus der Elektronenbeugungsuntersuchung erhalten wurden, so ist die Übereinstimmung sehr gut unter der erwähnten Berücksichtigung der r_e bzw. r_a-Struktur. Für die zwei Beugungsaufnahmen, die anfangs getrennt ausgewertet wurden, ergab sich ebenfalls eine hohe Koinzidenz. Die sich aus der ab initio-Rechnung ergebende μ_b-Dipolmomentkomponente konnte mit Hilfe der Mikrowellenspektroskopie bestätigt werden. Eine r_{av}-Struktur mit den Rotationskonstanten aus der Mikrowellenspektroskopie und den geometrischen Parametern aus der Elektronenbeugung konnte dagegen nicht zur vollständigen Übereinstimmung gebracht werden. Bei einer umfassenden Mikrowellenuntersuchung, die aber im Rahmen dieser Arbeit nicht durchgeführt werden konnte, könnten z.B. unter Berücksichtigung von Zentrifugalverzerrungskonstanten die Rotationskonstanten eventuell genauer bestimmt werden.

Literatur

1) W. Zeil, D. Christen J.Phys.Chem. 84, 1790 (1980)
2) J. R. Durig, J. M. Casper J.Phys.Chem. 75, 1956 (1971)
3) J. R. Durig, K. S. Kalasinsky, V. F. Kalasinsky J.Mol. Struct. 34, 9 (1978)
4) E. G. Codding, R. A. Creswll, R. H. Schwendemann Inorg. Chem. 13, 856 (1974)
5) T. Moritani, K. Kuchitsu, Y. Morino Inorg.Chem. 10, 344 (1971)
6) H. W. Preuss Quantentheoret. Chemie, Bibl.graph. Inst., Mannh. Bd. I-III (1963-67)
7) R. P. Feynman Phys. Rev. 56, 340 (1939)
8) P. Pulay Mol. Phys. 17, 197 (1963)
9) P. Pulay Mol. Phys. 18, 473 (1970)
10) P. Pulay Theor. Chim. Acta 50, 299 (1979)
11) T. Zivković, Z. B. Macsić J.Chem.Phys. 49, 308 (1969)
12) M. S. Gorden, J. S. Binkley, J. A. Pople, W. J. Pietro, W. J. Hehre, pers. Mitteilung
13) J. S. Binkley, J. A. Pople, W. J. Hehre J.Am.Chem.Soc. 102, 939 (1980)
14) P. Pulay pers. Mitteilung und P. Pulay, G. Fogarasi, F. Pang, J. E. Boggs J.Am.Chem.Soc. 101, 2550 (1980)
15) J. E. Boggs, F. R. Cordell J.Mol.Struct.Theochem 85, 163 (1981)
16) J. E. Boggs, M. v. Carlowitz, S. v. Carlowitz J.Phys. Chem. 86, 157 (1982)
17) S. v. Carlowitz, W. Zeil, P. Pulay, J. E. Boggs J. Mol.Struct.Theochem 87, 113 (1982)
18) J. R. Durig J. Mol. Struct. 78, 247 (1982)
19) L. S. Bartell J.Chem.Phys. 32, 832 (1960)
20) T. Kojina, E. L. Breig, C. C. Lin J.Chem.Phys. 35, 2139 (1961)
21) R. H. Kagann, I Ozier J.Mol.Spectrosc. 71, 281 (1978)
22) E. B. Wilson, J. C. Decius, P. C. Cross "Molecular Vibrations" Mc Graw Hill N.Y. (1955)

23) J. S. Binkley, J. A. Pople, W. J. Hehre J.Am.Chem.Soc. 102, 439 (1980)
24) P. Pangor, pers. Mitteilung
25) Programm GMAT, Autoren: Schachtschneider, Snyder
26) Programm ZMAT, Autor: F. Gleisberg
27) Programm FPERT, Autoren: Schachtschneider, Snyder
28) S. J. Cyvin "Molecular Vibrations and Mean Square Amplitudes" Elsevier, Amsterdam (1968)
29) S. J. Cyvin "Molecular Structure and Vibrations" Elsevier, Amsterdam (1972)
30) Programm TAUZET, Autor: V. Typke
31) W. Gordy, R. L. Cook "Microwave Molecular Spectra" in Technique of Organic Chemistry, Vol.IX, Part II, ed. Weissberger, by J. Wiley & Sons, N.Y. (1970)
32) P. C. Cross, R. M. Hainer, G. W. King J.Chem.Phys. 12, 210 (1944)
33) S. Golden, E. B. Wilson J.Chem.Phys. 16, 669 (1948)
34) S. Dieterich Diplomarbeit, Tübingen (1980)
35) H. D. Kamphusmann Dissertation, Ulm (1970)
36) J. R. Durig pers. Mitteilung (31.8.1981)
37) Programm ASROT, Autor Wenger
38) Programm STARK, Autor V. Typke
39) M. Davis "Electron Diffraction in Gases" Marcel Dekker, N.Y. (1971)
40) S. H. Bauer in Physical Chemistry "An Advanced Treatise" ed. H. Eyring, D. Henderson, W. Jost, Academic Press, N.Y. Vol. 4, Chapt. 14 (1970)
41) T. Mayer Kuckuck "Physik der Atomkerne", B. G. Teubner, Stgt., (1970)
42) N. F. Mott, H. S. Massey "the Theory of Atomic Collisions" 3rd ed. N.Y., Oxford University Press (1965)
43) R. Glauber, V. Schomaker, Phys.Rev. 89, 667 (1953)
44) H. S. W. Massey Proc. Roy. Soc. A129, 616 (1930)
45) T. Iljma, R. A. Bonham J. Phys. Chem. 67, 2266 (1963)
46) L. S. Bartell J. Chem. Phys. 23, 219 (1955)
47) K. Kuchitsu, L. S. Bartell J.Chem.Phys. 35, 1945 (1961)

48) P. Debye J.Chem.Phys. 9, 55 (1941)
49) M. Born Z.Physik 38, 803 (1926)
50) W. Zeil, J. Haase, L. wegemann Z.Instrumentenkunde, 79, 84 (1966)
51) Programm INTSEC, Autor: H. Oberhammer
52) H. Oberhammer, S. H. Bauer, J.Am.Chem.Soc. 91, 10 (1969)
53) C. S. Lu, E. W. Malmberg Rev.Scient.Instr. 11, 9 (1943)
54) Programm INSTAN, Autor: M. v. Carlowitz
55) Programm EB, Autor: H. Oberhammer
56) J. Haase Z.Naturforsch. 23a, 1000 (1968)
57) L. Bewilogua Phys.Zs 32, 740 (1931)
58) Y. Morino, K. Kuchitsu, T. Oka J.Chem.Phys. 36, 1108 (1962)
59) K. Kuchitsu, S. Kanaka J.Chem.Phys. 45, 4342 (1966)
60) K. Kuchitsu, Y. Morino Bull.Chem.Soc. 38, 805, 814 (1965)
61) D. R. Herschbach, V. W. Laurie J.Chem.Phys. 37, 1668 (1962)
62) Programm RAV, Autoren: H. Oberhammer, V. Typke
63) Programm MADJ, Autor: H. Günther

Lebenslauf

	Name: Sunhild Traute von Carlowitz, geb. Dieterich
25.12.1952:	geboren in Tübingen
	Vater: Fritz Dieterich, Bauingenieur
	Mutter: Barbara Dieterich, geb. Stegmaier
1960 - 64:	Besuch der Volksschule in Tübingen
1964 - 72:	Besuch des humanistischen Gymnasiums in Tübingen
1972 - 80:	Chemiestudium an der Universität Tübingen
1979 - 80:	Diplomarbeit bei Prof. Dr. W. Zeil
1980 - 84:	Dissertation "Strukturuntersuchungen an Methylphosphonsäuredifluorid mit Hilfe von ab initio-Rechnung, Mikrowellenspektroskopie und Elektronenbeugung" am Institut für Physikalische und Theoretische Chemie der Universität Tübingen unter Leitung von Prof. Dr. W. Zeil und Prof. Dr. H. Oberhammer.
1980 - 81:	Forschungsaufenthalt im Rahmen der Doktorarbeit am Center of Structural Studies der University of Texas in Austin/Texas

Meine akademischen Lehrer waren:

E. Bayer, J. E. Boggs, W. Braun, F. Gönnenwein, G. Häfelinger, M. Hanack, V. Hoffmann, H. Krüger, E. Lindner, H. Mauser, Eu. Müller, H. Oberhammer, D. Oelkrug, H. Pauschmann, G. Pausewang, P. Pulay, W. Rüdorff, F. F. Seelig, J. Strähle, W. Zeil